

ISSN 0494-7304
0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIII
ВЫП. 2(82)
Июнь 1986

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIII

ВЫП. 2(82)

Июнь 1986

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

А. Тальвик

И. Коппель

Arch.

Tartu Riikliku Ülikooli
Raamatukogu

KUSTUTATUD

5076

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XIII. Вып. 2(82). Июль 1986.

На русском языке.

Тартуский государственный университет.

ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Влжкооли, 18.

Подписано к печати 09.10.1986.

МВ 07966

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 8,14.

Учетно-издательских листов 7,69. Печатных листов 8,75.

Тираж 400.

Заказ № 822.

Цена 1 руб. 20 коп.

Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

Реакц. способн.
орг. соед., т. 23,
вып. 2 (82), 1986.

УДК 531.1:547.835+545.33:661.721.4

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИК-
ЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА. IV. КИНЕТИКА РЕАК-
ЦИИ БЕНЗОИЛИРОВАНИЯ ГИДРАЗИНОАКРИДИНОВ В ХЛОРОФОРМЕ

А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова, Г.П. Казаков,
А.А. Кравченк

Харьковский государственный фармацевтический
институт

г. Харьков, Украинская ССР

Поступило 30 апреля 1986 г.

Исследована кинетика реакции бензоилирования
8 гидразиноакридинов в хлороформе в интервале тем-
ператур 25–55°C, определены бимолекулярные констан-
ты скорости реакции. Рассчитанные термодинамические
параметры активации процесса указывают на соблюде-
ние в пределах реакционной серии изокинетического
соотношения с энтальпийным типом контроля. Кинети-
ческие данные коррелируются в соответствии с уравне-
ниями Аррениуса и Гаммета. Методами регрессионного
анализа рассчитано двухпараметровое корреляционное
уравнение с перекрестным членом. Вычислены изопара-
метрические значения коррелируемых параметров (σ и T).

Продолжая исследования, посвященные установлению связи
между строением, реакционной способностью и биологической

активностью производных гидразина, изучена кинетика реакции бензоилирования гидразинокридинов (Табл. I) в хлороформе в интервале температур 25–55°C, описываемая уравнением:

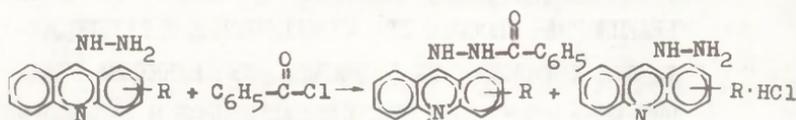


Таблица I. Гидразинокридины

R	T пл., °C	Найдено % N	Брутто- формула	Вычислено % N
H	171-172	19,81	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	20,08
2-Cl	1258-260	16,97	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃	17,24
3-Cl	172-173	17,46	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃	17,24
4-Cl	1231-232	17,52	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃	17,24
2-CH ₃	1224-225	19,16	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	18,81
4-CH ₃	1129-130	18,99	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	18,81
2-OCH ₃	1143-144	17,33	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	17,56
4-OCH ₃	1137-138	17,51	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ O	17,56

Константы скорости реакции рассчитывались по изменению концентрации бензоилхлорида во времени, определяемой аргентометрическим потенциометрическим титрованием. Методика кинетических измерений и обработки экспериментальных данных аналогично той, которая использована нами ранее ¹⁻³. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Константы скорости исследованной реакции зависят от природы и положения заместителей в молекуле гидразинокридинов.

Таблица 2. Константы скорости реакции^а бензоилирования гидразинокридинов в хлороформе при различных температурах

R	k, л·моль ⁻¹ ·сек ⁻¹ при T, K			
	298 K	308 K	318 K	328 K
H ^{б)}	10,287±0,009	10,359±0,012	10,457±0,021	10,552±0,017
2-CI	10,0404±0,0011	10,0582±0,0017	10,0837±0,0036	10,117±0,009
3-CI ^{б)}	10,0389±0,0016	10,0564±0,0024	10,0818±0,0026	10,112±0,006
4-CI	10,0390±0,0021	10,0571±0,0034	10,0826±0,0017	10,113±0,009
2-CH ₃	10,103 ±0,007	10,135 ±0,011	10,176 ±0,014	10,232±0,008
4-CH ₃	10,0918±0,0010	10,125 ±0,012	10,174 ±0,012	10,229±0,010
2-OCH ₃	10,125 ±0,012	10,164 ±0,008	10,218 ±0,015	10,277±0,028
4-OCH ₃	10,400 ±0,023	10,478 ±0,018	10,590 ±0,017	10,671±0,032

а) Константы определены из 3 параллельных опытов, включающих 6-8 измерений

б) Величины констант взяты из работы³.

Из таблицы 2 следует, что введение электронодонорных заместителей (-CH₃, -OCH₃) приводит к возрастанию скорости реакции, электроноакцепторные заместители вызывают противоположный эффект, аналогично гидразидам карбоновых кислот^{1,2}.

Политермы логарифмов констант скоростей реакции бензоилирования имеют линейный характер, подтверждаемый высокими значениями коэффициента корреляции уравнения Аррениуса (табл. 3).

Это позволило рассчитать энергию активации E_A (ккал/моль) и предэкспоненциальный фактор A по уравнению Аррениуса, термодинамические параметры активации (энтальпию ΔH[‡] (ккал/моль), энтропию ΔS[‡] (э.е.), свободную энергию ΔG[‡] (ккал/моль) по Эйрингу (табл. 4).

Термодинамические и кинетические параметры активации зависят от природы и положения заместителей в молекуле гидразинокридинов; электроноакцепторные заместители

Таблица 3. Параметры уравнения Аррениуса реакции бензоилирования гидразиноакридинов

$$\lg k = \lg k_0 + a_T \cdot 10^3 / T \quad (I)$$

R	$-a_T$	$\lg k_0$	r	s
H	10,9356±0,0099	12,597±0,060	0,9991	0,0036
2-CI	11,5083±0,0058	13,665±0,042	0,9987	0,0023
3-CI	11,5054±0,0046	13,642±0,028	0,9992	0,0033
4-CI	11,5124±0,0034	13,667±0,034	0,9988	0,0034
2-CH ₃	11,1461±0,0062	12,855±0,038	0,9994	0,0044
4-CH ₃	11,3047±0,0043	13,338±0,026	0,9996	0,0040
2-OCH ₃	11,1343±0,0084	12,902±0,031	0,9993	0,0031
4-OCH ₃	10,7487±0,0072	12,115±0,052	0,9974	0,0063

вызывают увеличение энергии E_A , энтальпии ΔH^\ddagger и свободной энергии ΔG^\ddagger активации, уменьшая абсолютные значения энтропии активации ΔS^\ddagger . Электронодонорные заместители вызывают обратный эффект.

Количественная оценка влияния заместителей на реакционную способность гидразиноакридинов проводилась по уравнению Гаммета (табл. 5) с использованием ρ -констант хинолина⁵. Рассчитанные реакционные константы ρ производных гидразиноакридинов невелики, но выше соответствующих ρ для 6-CI-замещенных 9-гидразиноакридинов, определенных в работе³, что свидетельствует об уменьшении чувствительности реакции с введением электроноакцепторных заместителей. С ростом температуры величина ρ уменьшается.

Таблица 5. Параметры уравнения Гаммета для ацилирования 9-гидразиноакридинов при различных температурах

$$\lg k = \lg k_0 + a_2 \rho \quad (2)$$

T, K	$a_2 = \rho$	$\lg k_0$	r	s
298	-1,974±0,013	-1,109±0,019	0,9998	0,0059
308	-1,749±0,003	-0,974±0,004	0,9998	0,0009
318	-1,590±0,020	-0,835±0,028	0,9996	0,0087
328	-1,435±0,020	-0,715±0,029	0,9995	0,0086

Таблица 4. Кинетические (E_A и $\ln A$) и термодинамические (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG_{298}^\ddagger) параметры активации реакции бензоилирования гидразиноакридинов

R	E_A	$\ln A$	r	S	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	r	S	ΔG_{298}^\ddagger
	ккал/моль				ккал/моль	э.е.			ккал/моль
H	4,27±0,16	5,96±0,19	0,9991	10,0085	13,90±0,08	148,0±2,71	0,9991	10,0092	18,2
2-Cl	6,91±0,21	8,45±0,11	0,9986	10,0052	16,29±0,10	143,8±1,41	0,9981	10,0087	19,3
3-Cl	6,86±0,31	8,34±0,51	0,9992	10,0650	16,27±0,15	143,9±1,81	0,9996	10,0112	19,4
4-Cl	6,93±0,16	8,45±0,16	0,9988	10,0081	16,31±0,11	143,8±1,51	0,9987	10,0087	19,4
2-CH ₃	5,25±0,07	6,88±0,08	0,9994	10,0103	14,62±0,17	147,6±2,01	0,9993	10,0101	18,8
4-CH ₃	5,98±0,06	7,70±0,08	0,9996	10,0096	15,35±0,16	145,3±1,91	0,9994	10,0010	18,8
2-OCH ₃	5,20±0,11	6,69±0,10	0,9993	10,0073	14,58±0,19	147,3±1,71	0,9996	10,0076	18,7
4-OCH ₃	3,43±0,10	4,88±0,12	0,9972	10,0148	12,81±0,23	150,9±2,81	0,9956	10,0166	18,0

Количественная оценка взаимного возмущающего влияния обоих параметров (ζ — констант заместителей и T) производилась по уравнению с одним перекрестным членом вида⁵:

$$f(X_1, X_2) = f_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 \quad (3)$$

где f_0, a_1, a_2, a_{12} — константы, характеризующие чувствительность реакционной серии к влиянию взаимодействующих параметров. Величины констант приведены в таблице 6.

Таблица 6. Величины параметров чувствительности уравнения (3) и изопараметрические значения (ИПЗ) коррелируемых параметров

Параметры уравнения	Переменная или перекрестный член	Фактор чувствительности	Численное значение	ИПЗ
f_0	$\lg K_0$	-	$(-6,712 \pm 0,008) \cdot 10^{-3}$	
X_1	ζ	a_1	$1,112 \pm 0,005$	$\bar{z} = 492 \text{ K}$
X_2	I/T	a_2	$-283,4 \pm 11,3$	$X_1 = -0,518$
$X_1 X_2$	$\zeta \cdot I/T$	a_{12}	$-547,0 \pm 21,2$	$X_2 = 2,03 \cdot 10^{-3}$

ИПЗ рассчитывали из данных таблицы 6 по известным формулам⁵.

$$X_1 = -a_2/a_{12} \quad X_2 = -a_1/a_{12} \quad \bar{z} = -a_{12}/a_1 \quad (4)$$

Анализ данных, приведенных в таблице 6, свидетельствует о том, что в изученной реакционной серии соблюдается изокинетическое соотношение с величиной изокинетической температуры: $\bar{z} = 492 \text{ K}$. Рассчитанное по формуле (4) значение совпадает с вычисленными по уравнению⁵ (табл. 7):

$$\lg k_{T_2} = \text{const} + X \lg k_{T_2} \quad (5)$$

Существование изокинетического соотношения подтверждается наличием линейной корреляции между $\Delta H^\ddagger - 1,5 k_T$, $\Delta H^\ddagger - \Delta H^\ddagger$, $E_A - 1,5 A$, $\rho - I/T$ (табл. 8). Величина изокинетической температуры: $\bar{z} = 492 \text{ K}$ находится выше опытного интервала температур, т.е. для реакции бензоилирования гидразино-акридинов характерен энтальпийный контроль реакционной способности.

Таблица 7. Определение изокINETической температуры \bar{v} . Корреляционные параметры уравнения (5) реакции бензоилирования гидразиоакридинов.

Температура, К		X	r	S	v, К
T_1	T_2				
298	308	0,915	0,9998	0,0047	483
298	318	0,848	0,9990	0,0137	507
298	328	0,765	0,9990	0,0122	488
308	318	0,917	0,9995	0,0095	495
308	328	0,835	0,9994	0,0093	488
318	328	0,914	0,9947	0,0070	492

$$\bar{v} = 492$$

Таблица 8. Определение изокINETической температуры. Корреляционные параметры уравнений $y = a + vx$ зависимостей кинетических и активационных параметров реакции бензоилирования производных гидразиоакридинов и изокINETическая температура \bar{v} .

X	y	a	v	r	S	v, К
$1_{\text{E}} \text{ k } 298$	$\Delta \text{ H}^\ddagger (1,45 \pm 0,16) \cdot 10^3$	$(-3,46 \pm 0,19) \cdot 10^3$	$0,9974$	$0,0201$	492	
$1_{\text{E}} \text{ k } 308$	$\Delta \text{ H}^\ddagger (1,62 \pm 0,08) \cdot 10^3$	$(-3,77 \pm 0,17) \cdot 10^3$	$0,9985$	$0,0216$	492	
$1_{\text{E}} \text{ k } 318$	$\Delta \text{ H}^\ddagger (1,90 \pm 0,38) \cdot 10^3$	$(-4,07 \pm 0,18) \cdot 10^3$	$0,9980$	$0,065$	495	
$1_{\text{E}} \text{ k } 328$	$\Delta \text{ H}^\ddagger (2,07 \pm 0,37) \cdot 10^3$	$(-4,48 \pm 0,17) \cdot 10^3$	$0,9979$	$0,255$	493	
$\Delta \text{ S}^\ddagger$	$\Delta \text{ H}^\ddagger (27,1 \pm 1,5) \cdot 10^3$	$(-4,77 \pm 8)$	$0,9942$	$0,136$	477	
1_{E} A	E_A	$-1,33 \pm 0,03$	$2,07 \pm 2$	$0,9968$	$0,100$	477
	$I/T \rho$	$2,82 \pm 0,13$	$-1,399 \pm 32$	$0,9980$	$0,033$	496

Достоверность вычисленных корреляционных параметров для всех уравнений проверялась при помощи t - теста Стюдента⁶ и показано, что все параметры значимы с вероятностью, превышающей 95%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Очистка, осушка и контроль степени чистоты хлороформа и бензоилхлорида описаны ранее¹.

Гидразиноакридины синтезировались по известным методикам^{7, 8}. Чистота их контролировалась хроматографически, элементным анализом, определением температур плавления (табл. I).

Кинетические измерения осуществлялись по методике^I. Концентрация бензоилхлорида определялась потенциометрическим титрованием 0,02 М раствором нитрата серебра с серебряным и хлорсеребряным ЭВЛ - ImI электродами на иономере ЭВ-74. Кинетика реакции бензоилирования изучалась при температурах 298, 308, 318, 328 К. Каждый опыт проводился в трехкратной повторности и включал 6--8 измерений. Оценка точности полученных параметров осуществлялась методом математической статистики (надежность 0,95)⁹. Термодинамические параметры активации рассчитывались по известным формулам¹⁰ методом наименьших квадратов. Корреляционный анализ выявленных зависимостей осуществлялся на ЭВМ по программам многомерного регрессионного анализа, основанным на алгоритмах Дрейпера и Смита.

Литература

1. Е.Н. Свечникова, А.Н. Гайдукевич, Е.Я. Левитин, А.А. Кравченко, С.Г. Леонова, Е.В. Дынный. Реакц. способн. орган. соедин., 2I, № I, 84 (1984).
2. Е.Н. Свечникова, А.Н. Гайдукевич, Е.В. Дынный, С.Г. Леонова. Реакц. способн. орган. соедин., 2I, № 3(75), 255 (1984).
3. А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова, Г.П. Казаков, В.В. Пинчук, Е.Я. Ливитин. Реакц. способн. орган. соедин., 2I, № 3 (75), 295 (1984).
4. Справочник химика. Т. 3, "Химия". М., 1964.
5. В.А. Пальм. Основы количественно теории органических реакций. "Химия", Л., 1977.
6. Е.Н. Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. "Выш. школа", М., 1982.
7. O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 1094 (1964).
8. A.V. Albert, The Acridines, E. Arnold, London, (1966).
9. К. Доффель. Статистика в аналитической химии. Мир, М., 1969.
10. Р. Шмид, В.Н. Сапунов. Неформальная кинетика. Мир, М., 1985.
- II. Н. Дрейпер, Г. Смит. Прикладной регрессионный анализ. "Статистика", М., 1973.

УДК 532.74

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ФЕНОЛА
В УГЛЕВОДОРОДАХ

Е.В.Титов, А.В.Аникеев, В.И.Шурпач, А.Ф.Попов

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,
г.Донецк, 340114

Поступило 14 мая 1986 г.

Методом ИК-спектроскопии установлены константы димеризации уксусной кислоты и фенола в бензоле и циклогексане при 30°C с учетом возможного перекрытия полос поглощения ОН-валентных колебаний водородосвязанных ассоциатов и мономеров. Показано, что в исследованных системах, за исключением растворов уксусной кислоты в циклогексане, поглощение ассоциатов на частотах ОН-валентных колебаний мономерных форм соединений отсутствует.

Известно, что перекрытие полос поглощения ОН-валентных колебаний, характеризующих ассоциированные и мономерные формы протонодонорных соединений, сильно осложняет количественную интерпретацию ИК-спектров их растворов в органических средах. Вместе с тем, корректное разделение указанных полос по интенсивности является решающим фактором при оценке величин констант самоассоциации этих соединений и констант их комплексообразования с различными нуклеофилами.

Целью настоящей работы является определение констант

димеризации уксусной кислоты и фенола в бензоле и циклогексане с учетом вероятного перекрыwania полос поглощения ОН-валентных колебаний водородосвязанных ассоциатов и мономеров.

При количественном описании влияния димеризации исследуемых соединений на оптическую плотность их растворов (D), измеренную в максимумах полосы поглощения ОН-валентных колебаний мономеров, мы исходили из предположения, что регистрируемое поглощение есть суперпозиция поглощений мономерной и димерной форм^{*}). При этом зависимость величин оптических плотностей растворов, приведенных к единице толщины слоя (l) рабочих квет, от аналитической концентрации (C) уксусной кислоты или фенола в растворах (табл.1) была задана системой уравнений (1):

$$\left. \begin{aligned} D/l &= x_1 c_1 + x_2 c_2 \\ C &= c_1 + 2c_2 \\ c_2 &= Kc_1^2 \end{aligned} \right\} , \quad (1)$$

где x_1 , x_2 и c_1 , c_2 -- молярные коэффициенты поглощения и концентрации мономерных и димерных форм соответственно; K -- константа димеризации.

Величины констант димеризации рассчитывали при различных значениях x_1 и x_2 путем усреднения решений (2) системы уравнений (1) по данным всех опытов. Нахождение молярных

$$K = \frac{(x_2 - 2x_1)(D/l - x_1 C)}{(2D/l - x_2 C)^2} \quad (2)$$

коэффициентов поглощения мономерных и димерных форм исследуемых соединений сводилось к вычислению координат минимумов функций $S = f(x_1, x_2)$, определяемых выражением (3),

^{*}) Согласно литературным данным¹⁻³ в исследуемом диапазоне концентраций (табл.1) самоассоциация уксусной кислоты и фенола сводится, в основном, к димеризации.

$$s = \sum (K - \bar{K})^2 = f(x_1, x_2) \quad (3)$$

где \bar{K} -- среднеарифметическое значение константы димеризации.

Выявление точек экстремумов функций s производилось методом сканирования⁴ по координатам x_1 и x_2 . На рисунке 1 в качестве примера представлен рельеф полученной поверхности

Таблица 1

Оптические плотности растворов (D) уксусной кислоты и фенола (C) в бензоле и циклогексане, 30°C, измеренные в максимумах полос ν_{OH} мономеров и приведенные к единице толщины слоя (1) рабочих кювет

№№	C, M	D/l, см ⁻¹	№№	C, M	D/l, см ⁻¹
CH ₃ COOH в C ₆ H ₆ , $\nu_{OH}=3471 \text{ см}^{-1}$			CH ₃ COOH в C ₆ H ₁₂ , $\nu_{OH}=3543 \text{ см}^{-1}$		
1	0,0151	0,637	1	0,0130	0,147
2	0,0176	0,648	2	0,0259	0,233
3	0,0238	0,810	3	0,0389	0,295
4	0,0302	0,953	4	0,0518	0,354
5	0,0353	1,01	5	0,0648	0,404
6	0,0452	1,23	6	0,0778	0,464
7	0,0475	1,28	7	0,0907	0,513
8	0,0529	1,34	8	0,0997	0,534
9	0,0603	1,45	9	0,104	0,562
10	0,0705	1,62	10	0,112	0,588
11	0,0713	1,63	11	0,125	0,618
12	0,0754	1,65	12	0,137	0,654
13	0,0905	1,84	13	0,150	0,709
14	0,0950	1,90	14	0,162	0,745
15	0,106	2,04	15	0,174	0,766
16	0,120	2,19	16	0,187	0,823
PhOH в C ₆ H ₆ , $\nu_{OH}=3557 \text{ см}^{-1}$			PhOH в C ₆ H ₁₂ , $\nu_{OH}=3617 \text{ см}^{-1}$		
1	0,00751	1,46	1	0,00776	1,71
2	0,0150	2,84	2	0,0155	3,19
3	0,0225	4,22	3	0,0233	4,53
4	0,0300	5,45	4	0,0310	5,95
5	0,0376	6,79	5	0,0388	6,79
6	0,0451	8,05	6	0,0465	7,97
7	0,0526	9,28	7	0,0543	8,66
8	0,0601	10,3	8	0,0621	9,33

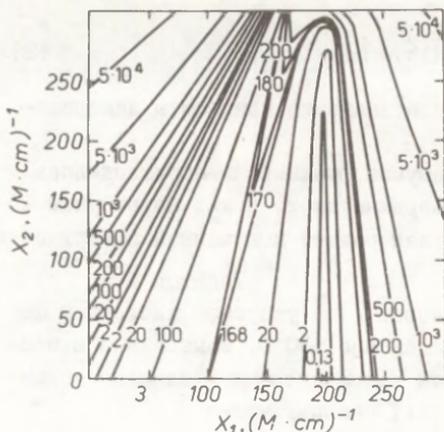


Рис. 1. Рельеф поверхности $S=f(x_1, x_2)$ форм уксусной кислоты для системы $C_6H_5OH-C_6H_6$, $30^\circ C$

и фенола отсутствует. Вычисленные описанным методом величины x_1 , x_2 и \bar{K} представлены в таблице 2.

Малая интенсивность полос ОН-валентных колебаний мономеров в ИК-спектрах растворов уксусной кислоты в циклогексане (табл. 1) свидетельствует о ее практически полной димеризации. В этом случае незначительный вклад мономерной формы в общий материальный баланс системы и резкое возрастание относительного уровня шумов на величинах D сводят на нет надежность решений (2). Это действительно подтвердилось отсутствием точек экстремума функции S при вычислении ее рельефа.

Для определения константы димеризации уксусной кислоты в циклогексане мы воспользовались выражением (4), которое

$$K = \frac{2x_1^2 C}{(2D/1 - x_2 C)^2} \quad (4)$$

представляет собой решение системы уравнений (1) при условии $c_1 \ll c_2$. В результате обработки данных для растворов

$S = f(x_1, x_2)$ для системы $C_6H_5OH-C_6H_6$. Аналогичные рельефы были получены и для систем $CH_3COOH-C_6H_6$, $C_6H_5OH-C_6H_{12}$. Наличие отчетливо выраженных минимумов функций S при $x_2 = 0$ (координата x_1 принимала различные значения) свидетельствует, что в указанных системах поглощение ассоциатов на частотах ОН-валентных колебаний мономерных

Таблица 2

Молярные коэффициенты поглощения мономеров (x_1) и димеров (x_2) в максимумах полос ν_{OH} мономеров и константы димеризации (K) уксусной кислоты и фенола в бензоле и циклогексанае, 30°C

x_1 , M ⁻¹ .cm ⁻¹	x_2 , M ⁻¹ .cm ⁻¹	K, M ⁻¹	Литературные данные ⁵	
			K, M ⁻¹ (°C)	Метод измерения
CH ₃ COOH в C ₆ H ₆				
66,1	0	38,8±0,7	129 (30,6) 27,5 (20,0)	Распределение между фазами ИК-спектроскопия
CH ₃ COOH в C ₆ H ₁₂				
80,8*)	3,5	2370±60	20900 (25,0) 7500 (29,4) ²	Диэлектрические измерения ЯМР-спектроскопия
Ph OH в C ₆ H ₆				
198	0	1,4±0,1	0,617 (30,0) ³ 0,575 (25,0) 0,129 (25,0)	ИК-спектроскопия Измерение давления пара Калориметрия
Ph OH в C ₆ H ₁₂				
242	0	6,6±0,3	0,1 (25,0)	Калориметрия

*) Величина, вычисленная из значений x_1 уксусной кислоты и фенола в бензоле и фенола в циклогексанае.

уксусной кислоты в циклогексанае (табл.1) в соответствии с линеаризированной формой (5) этого уравнения получена зависимость (6), статистические показатели которой свидетельст-

$$\frac{D}{1\sqrt{C}} = \frac{x_1}{\sqrt{2K}} + \frac{x_2}{2}\sqrt{C} \quad (5)$$

$$\frac{D}{1 \sqrt{C}} = (1,17 \pm 0,02) + (1,75 \pm 0,07) \sqrt{C}, \quad (6)$$

$$s = 0,03; r = 0,99$$

вуют, что состояние межмолекулярных взаимодействий в исследуемых растворах адекватно описывается уравнением (4). Из сравнения коэффициентов при \sqrt{C} в уравнениях (5) и (6) следует, что величина экстинкции димера уксусной кислоты на частоте OH-валентных колебаний мономерной формы равна $3,5 \pm \pm 0,1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{CM}^{-1}$.

Переход от бензола к циклогексану сопровождается примерно одинаковыми частотными сдвигами полос ν_{OH} мономеров уксусной кислоты и фенола (табл.1), поэтому мы предположили, что влияние свойств растворителя на экстинкции мономеров уксусной кислоты и фенола (табл.2) выражается в пропорциональном изменении этих величин. Это позволило оценить количественно коэффициент молярного поглощения ν_{OH} мономеров уксусной кислоты и константу ее димеризации в циклогексане (из сравнения свободных членов зависимостей (5) и (6)):

$$x_1 = 80,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{CM}^{-1}; K = 2370 \pm 60 \text{ M}^{-1}.$$

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что в ИК-спектрах систем $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_{12}$ перекрытие полос ν_{OH} мономерных и димерных форм на частотах OH-валентных колебаний мономеров уксусной кислоты и фенола отсутствует. Это позволило корректно оценить величины констант димеризации уксусной кислоты и фенола в указанных системах из пиковых интенсивностей максимумов полос ν_{OH} мономерных форм. Определение же величины константы димеризации уксусной кислоты в циклогексане из интенсивности полосы OH-валентных колебаний мономеров возможно лишь с учетом вклада димерной составляющей.

Экспериментальная часть

Очистку уксусной кислоты, фенола и растворителей производили традиционными методами.

ИК-спектры исследуемых систем получены на спектрофото-

метре Specord-IR-75 в области частот 3100–3700 см⁻¹. При этом, длины рабочих слоев кювет не превышали 0,1 см. Скорость сканирования была равна 10 см⁻¹.мин⁻¹. Регистрация каждого спектра производилась не менее двух раз.

Приготовление растворов заданных концентраций проводилось методами гравиметрии и последовательных разбавлений.

Литература

1. K.Palm, Z. Naturforsch., 22b, 57 (1967).
2. U.Jentschura, E.Lippert, Ber.Bunsenges.Physik.Chem., 6, 556 (1971).
3. В.И.Рыбаченко, А.И.Кириченко, Р.Г.Костенко, Е.В.Титов, Укр.хим.ж., 41, 836 (1975).
4. В.В.Кафаров. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., Химия, 1968, с.145.
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций, т.5(1) /Под ред. В.А.Пальма. М., ВИНТИ, 1978, 656 с.

Реакц. способн.
орг.соед., т.23,
вып.2(82), 1986.

УДК 532.74

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ
И ФЕНОЛА С АМИНАМИ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Е.В.Титов, А.В.Анижеев, В.И.Шурпач, А.Ф.Попов

Институт физико-органической химии и углекислоты
АН УССР, г.Донецк, 340114

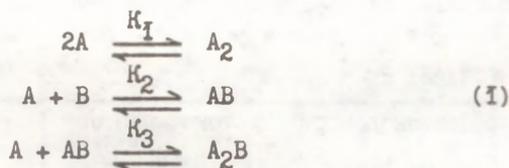
Поступило 14 мая 1986 г.

Методом ИК-спектроскопии изучено комплексобразование уксусной кислоты и фенола с анилином, пиридином, N-метилпиперидином и пиперидином в бензоле и циклогексане при 30°C. Получены константы равновесия образования комплексов протонодонор - амин состава 1:1 и 2:1. Рассмотрено соотношение ЛСЭ равновесия образования комплексов состава 1:1 в бензоле и циклогексане при 30°C.

Количественная информация о комплексобразовании протонодоноров с различными нуклеофилами в углеводородах в настоящее время довольно ограничена. Это обстоятельство затрудняет корректное описание кинетики реакций нуклеофильного замещения в указанных растворителях, когда в качестве катализаторов выступают молекулы протонодоноров.

Целью настоящей работы является количественное исследование реакций образования комплексов уксусной кислоты и фенола с аминами различной структуры в бензоле и циклогексане при 30°C.

Мы предположили, что комплексообразование в исследуемых растворах может быть описано системой сопряженных равновесий (1):



где А и В — молекулы протонодонора и амина соответственно; K_1 — константа димеризации протонодонора¹; K_2 и K_3 — константы равновесия образования комплексов протонодонор-амин состава 1:1 и 2:1^{2,3} соответственно. Константы K_2 и K_3 вычислены как коэффициенты уравнения (2), которое является результатом совместного решения уравнений материального баланса для равновесий (1):

$$C_1(\alpha - 1) = 1/K_2 - K_3 C_1^2(2\alpha - 1) \quad (2)$$

где α — функция концентрации мономерной формы протонодонора (C_1), его аналитической концентрации (C) и аналитической

$$\alpha = \frac{B}{C - 2K_1 C_1^2 - C_1} \quad (3)$$

концентрации амина (В).

Величины C_1 определяли методом ИК-спектроскопии из пиковых интенсивностей максимумов полос поглощения ОН-валентных колебаний мономерных молекул уксусной кислоты и фенола и их коэффициентов молярного поглощения¹.

В таблицах 1 и 2 приведены значения констант равновесия комплексообразования для различных систем, изученных в настоящей работе. Полученные результаты свидетельствуют о том, что межмолекулярные взаимодействия указанных доноров и акцепторов протонов в исследуемых растворах действительно могут быть описаны системой равновесий (1). Так, значения коэффициентов корреляции уравнений (2) для систем, в которых реализуется равновесие с образованием Н-комплексов 2:1,

Таблица I

Значения констант равновесия образования Н-комплексов состава 1:1 (K_2) и 2:1 (K_3) в системах, образованных уксусной кислотой и фенолом с различными аминами в бензоле, 30°C

№	Протонодонор С, М	Протоноакцептор В, М	K_2 М ⁻¹	K_3 М ⁻¹
1	CH ₃ COOH 0,0805	C ₆ H ₅ NH ₂ 0,0307-0,123	16±1	0
2	CH ₃ COOH 0,0805	C ₅ H ₅ N 0,0229-0,0916	40±5	0
3	CH ₃ COOH 0,0705	C ₅ H ₁₀ NCH ₃ 0,0104-0,0415	170±40	39±6
4	CH ₃ COOH 0,0705	C ₅ H ₁₀ NH 0,00871-0,0348	500±100	34±3
5	C ₆ H ₅ OH 0,0637	C ₆ H ₅ NH ₂ 0,0311-0,126	1,30±0,04	0
6	C ₆ H ₅ OH 0,0601	C ₅ H ₅ N 0,0229-0,0916	24,0±0,5	0
7	C ₆ H ₅ OH 0,0637	C ₅ H ₁₀ NCH ₃ 0,0206-0,0823	59±2	0
8	C ₆ H ₅ OH 0,0637	C ₅ H ₁₀ NH 0,0205-0,0819	84±2	5,5±0,2

равны 0,98-0,99.

Как видно из приведенных таблиц, изменение констант образования комплексов различного состава симбатно изменению основности аминов^{*)}. Переход от циклогексана к бензолу во всех случаях сопровождается уменьшением величин K_2 и K_3 . Это объясняется, по-видимому, усилением конкурирующих с комплексообразованием специфических типов сольватации моле-

*) Значения $pK_{вн}$ анилина, пиридина, N-метилпиперидина и пиперидина в воде соответственно равны 4,58, 5,23, 10,08, 11,12⁴.

Таблица 2

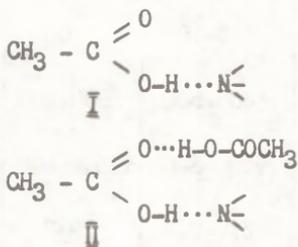
Значения констант равновесия образования Н-комплексов состава 1:1 (K_2) и 2:1 (K_3) в системах, образованных уксусной кислотой и фенолом с различными аминами в циклогексане, 30°C

№	Протонодонор С, м	Протоноакцептор В, м	K_2 м ⁻¹	K_3 м ⁻¹
1	CH ₃ COOH 0,0817	C ₆ H ₅ NH ₂ 0,0300-0,120	18±3	0
2	CH ₃ COOH 0,0817	C ₅ H ₅ N 0,0202-0,0806	180±10	0
3	CH ₃ COOH 0,0759	C ₅ H ₁₀ NCH ₃ 0,00989-0,0396	1400±500	1800±300
4	CH ₃ COOH 0,0759	C ₅ H ₁₀ NH 0,0280-0,0403	9000±3000	18600±800
5	C ₆ H ₅ OH 0,0621	C ₆ H ₅ NH ₂ 0,0300-0,120	5,9±0,3	19±2
6	C ₆ H ₅ OH 0,0621	C ₅ H ₅ N 0,0199-0,0796	37±5	58±8
7	C ₆ H ₅ OH 0,0610	C ₅ H ₁₀ NCH ₃ 0,0198-0,0791	83±3	48±1
8	C ₆ H ₅ OH 0,0610	C ₅ H ₁₀ NH 0,0201-0,0805	101±2	77±1

кул исходных продуктов молекулами растворителя: нуклеофильной сольватации гидроксильных атомов водорода протонодоноров и электрофильной — атомов азота аминов.

Анализ величин K_2 (табл. 1 и 2) показывает, что уксусная кислота, по сравнению с фенолом, в исследуемых системах образует с аминами более устойчивые комплексы состава 1:1. Сделанный вывод не распространяется на случай образования комплексов состава 2:1 с анилином и пиридином в циклогексане: если для систем с фенолом имеет место образование водородосвязанных комплексов 2:1, то уксусная кислота таких комплексов не образует. Этот результат хорошо согла-

суется с выводами работы³, в которой показано, что возможность образования комплексов состава 2:1 уменьшается с возрастанием протонодонорной способности кислот. Зависимость же величин K_2 от протонодонорной активности кислот в их реакциях с алифатическими аминами (табл. I и 2, № 3, 4 и 7, 8) носит обратный характер. Сравнительно высокие значения констант равновесия образования различных комплексов в этом случае, по-видимому, обусловлены высокой степенью переноса протона от кислоты к основанию в молекулярном комплексе (I)^{2,3}. Это приводит к возрастанию нуклеофильности атома



кислорода карбонильной группы протонодонора, что способствует увеличению свободной энергии образования второй водородной связи в комплексе (II).

Сопоставление величин K_2 для комплексов одинакового состава в различных растворителях (табл. I и 2) дает прямые линии с

высокими значениями коэффициентов корреляции (рис. I), что, вероятно, свидетельствует о следующем:

I. При фиксированном протонодоноре в исследуемых растворителях сохраняется однотипность структуры его комплексов состава 1:1 с различными аминами.

2. Взаимодействие уксусной кислоты с аминами характеризуется более высокой степенью переноса протона в молекулярном комплексе и, следовательно, более значительным перераспределением заряда в нем. Это, а также различия в энергиях сольватации молекул уксусной кислоты и фенола в основном состоянии, находит свое отражение в специфичности (по отношению к структуре протонодонора) зависимостей, выражающих линейную взаимосвязь свободных энергий комплексообразования в различных растворителях.

В заключение следует отметить, что константа димеризации^I и константы образования комплексов фенола с аминами состава 1:1 в исследуемых растворителях образуют единую корреляционную зависимость (рис. I, точка A), в то время как

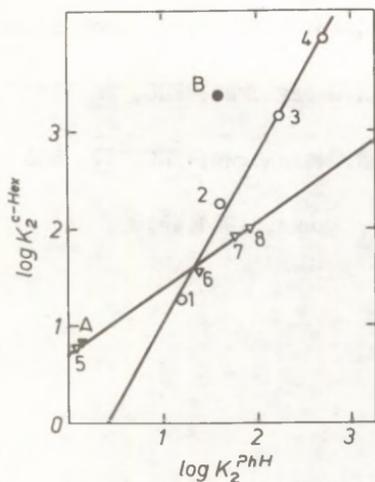


Рис. 1. Взаимозависимость логарифмов констант димеризации (●, ▽), образования комплексов состава 1:1 уксусной кислоты (○, ●) и фенола (▽, ▽) с различными аминами в бензоле и циклогексане, 30°C. Нумерация точек соответствует табл. 1 и 2.

константа димеризации^I уксусной кислоты претерпевает значительное отклонение от зависимости, описывающей комплексообразование этого протонодонора с аминами (рис. 1, точка B). Все это, по-видимому, является следствием идентичности строения димеров фенола и его H-комплексов с аминами. Структура же димеров уксусной кислоты (циклическая форма) и ее водородосвязанных ассоциатов с аминами, очевидно, различна.

Экспериментальная часть

Использованные в работе амины, уксусную кислоту, фенол и растворители очищали по стандартным методикам.

ИК-спектры исследуемых систем регистрировали на спектрофотометре Specord-IR-75 в области частот 3100–3700 см⁻¹. Каждый спектр регистрировали не менее трех раз. Длина рабочего слоя кюветы была равна 0,1 см. Концентрации аминов в отдельных системах изменяли в четыре раза. Концентрация протонодонора в растворах оставалась постоянной. Величины аналитических концентраций реагентов приведены в табл. 1 и 2.

Литература

1. А.Ф.Попов, Е.В.Титов, А.В.Аникеев, В.И.Шурпач, этот сборник, стр. II9.
2. Г.В.Гусакова, Г.С.Денисов, А.Л.Смолянский, ЖПС, 16, 320 (1972).
3. Г.В.Гусакова, Г.С.Денисов, А.Л.Смолянский, ЖПС, 17, 666 (1972).
4. Справочник химика, т.3, М.-Л., Химия, 1964, с.98.

УДК 547.577.15

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *n*-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ХОЛИНБЕНЗИЛАТОВ
С ХОЛИНЭСТЕРАЗАМИ

Ю.Л. Лангел, Р.Г. Силлард, Я.Л. Ярв

Тартуский государственный университет, г. Тарту, ЭССР

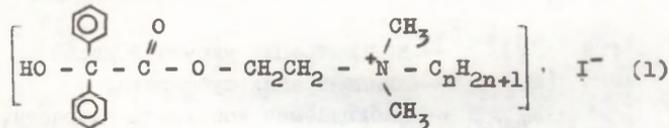
Н.Н. Годовиков, Н.А. Карданов, С.А. Трифонова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова АН СССР, г. Москва

Поступило 20 июня 1986 г.

Многие сложные эфиры бензиловой кислоты известны как фармакологически активные вещества и нашли применение в качестве лиганда для биохимического определения мускаринового холинорецептора^{1, 2}. При этом, однако, необходимо учесть также возможность связывания этих веществ с другими компонентами в препаратах рецептора, прежде всего с холинэстеразами, поскольку активные центры этих ферментов также комплементарны к строению ацетилхолина и могут быть характеризованы теми же факторами специфичности³, что и рецептор.

С целью определения эффективности взаимодействия с холинэстеразами ряда бензиловых эфиров общей формулой,



$$(n = 1 - 9)$$

в настоящей работе мы исследовали обратимое ингибирование этими веществами ацетилхолинэстеразного и бутирилхолинэстеразного гидролиза ацетилхолина.

Экспериментальная часть

Алкилзамещенные холинбензилаты с общей формулой (I) $n = 1-9$ синтезированы, как описано раньше¹. Ацетилхолинэстераза (АХЭ) — очищенный аффинной хроматографией препарат из яда кобры, полученный из Института химической и биологической физики АН ЭССР, удельная активность 11,5 мккат/мг. Бутирилхолинэстераза (БУХЭ) — очищенный гельхроматографией препарат из сыворотки крови лошади производства НИИ вакцин и сывороток им. И.И. Мечникова, удельная активность 20 нкат/мг. Активность ферментов измеряли по скорости ферментативного гидролиза йодистого ацетилхолина⁴ рН-статом фирмы "Radiometer" (Дания, комплект РНМ 82, ТТТ 80, АВУ 80, REC 80 Servograph) титрованием освобождающейся в реакции уксусной кислоты. Опыты провели при рН 7,5, 25°C в 0,15 М КСl.

Определение констант диссоциации комплекса бензилатов с ферментом проводили в псевдомономолекулярных условиях $[S] \ll K_M$ (как) субстратной реакции при разных концентрациях обратимых ингибиторов. Реакционная смесь при этом содержала $10^{-3} - 10^{-6}$ М эффекторов и 10^{-8} М фермента. К этой смеси добавляли йодистый ацетилхолин до конечной концентрации 10^{-5} М и регистрировали кинетическую кривую в течение от 3 до 5 периодов полупревращений (2--14 мин.). По этим кинетическим кривым рассчитали значения наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка⁵:

$$[P] = [S]_0 (1 - e^{-k_{\text{набл.}} t}), \quad (2)$$

где $[P]$ — концентрация уксусной кислоты,
 $[S]_0$ — концентрация субстрата,
 $k_{\text{набл.}}$ — наблюдаемая константа скорости,
 t — время.

Константы $k_{\text{набл.}}$ рассчитаны из кинетических кривых

методом линейных наименьших квадратов⁶.

В присутствии обратимого ингибитора фермента можно получить⁵:

$$k^i_{\text{набл.}} = k^o_{\text{набл.}} \frac{[I]}{K_D + [I]} \quad (3)$$

Значения рассчитали, используя линейную трансформацию уравнения (3) в координатах $1/k^i_{\text{набл.}}$ и $[I]$:

$$\frac{1}{k^i_{\text{набл.}}} = \frac{1}{k^o_{\text{набл.}}} + \frac{1}{k^o_{\text{набл.}}} \cdot \frac{1}{K_D} \cdot [I] \quad (4)$$

Расчеты провели на ПЭВМ "Commodore PLUS/4", Англия.

Результаты и их обсуждение

В табл. I приведены значения K_D для обратимого ингибирования АХЭ и БУХЭ *n*-алкилзамещенными холинбензилатами (I). Из результатов видно, что регулярное изменение строения бензиловых эфиров приводит к увеличению эффективности связывания этих веществ с обеими ферментами, т.е. наблюдается обратная тенденция к уменьшению K_D по мере роста *n*.

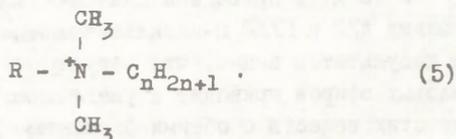
Таблица I

Ингибирование холинэстераз *n*-алкилзамещенными холинбензилатами (I)

<i>n</i>	$K_D \cdot 10^4$, М АХЭ	$K_D \cdot 10^6$, М БУХЭ	π эфф.
1.	16,6 ± 1,1	18,2 ± 1,5	4,3
2.	11,9 ± 2,0	13,5 ± 0,4	4,8
3.	7,88 ± 0,13	8,10 ± 0,62	5,3
4.	7,12 ± 0,12	2,61 ± 0,09	5,8
5.	4,65 ± 0,22	1,25 ± 0,02	6,3
6.	2,90 ± 0,04	1,10 ± 0,01	-
7.	1,78 ± 0,01	1,05 ± 0,01	-
8.	1,23 ± 0,02	0,904 ± 0,016	-
9.	1,02 ± 0,04	0,768 ± 0,002	-

Из общей формулы (I) производных метацина видно, что единственным варьируемым элементом в изученной серии является *n*-алкильная цепочка у аммониевого атома азота. Так как по мере удлинения этого углеводородного заместителя меняются объем молекулы и ее гидрофобность, естественно предположить, что последний фактор определяет изменение эффективности связывания бензилатов в активных центрах ферментов. С другой стороны, из табл. I видно, что K_D для БУХЭ на два порядка или больше уступают K_D для АХЭ. Следовательно, центры связывания этих ферментов имеют определенные различия, приводящие к неодинаковой эффективности связывания лигандов.

Из общей формулы изученных лигандов (I) видно, что производные холинбензилата можно рассматривать как ряд алкиламмониевых соединений с общей формулой



Для аммониевых соединений с $R = \text{CH}_3$ в литературе имеются данные по их ингибиторным свойствам в реакциях с АХЭ и БУХЭ^{7, 8}. При этом в данные работы⁷ необходимо внести поправку для учета эффекта избытка субстрата на ингибиторные свойства и перевести значения I_{50} в K_D . Это можно осуществить исходя из величины $K_D = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ⁹ для торможения йодистым тетраметиламмонием БУХЭ и $K_D = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ для АХЭ⁸.

Таким образом, литературные значения K_D для аммониевых ионов сопоставляются с K_D для бензиловых эфиров на рис. IА и IБ в виде зависимости этих констант от *n*. Для АХЭ эти зависимости практически совпадают. Следовательно, в активном центре этого фермента для связывания обеих типов реагентов используется один и тот же структурный элемент лиганда. Это означает, что остаток бензиловой кислоты не участвует во взаимодействии лиганда с ферментом, несмотря на значительный вклад этой группы в общую гидрофобность молекулы. Полученные результаты свидетельствуют о несоответствии размеров гидрофобного связывающего центра и молекулы лиганда в той области активной поверхности, где размещается сложно-

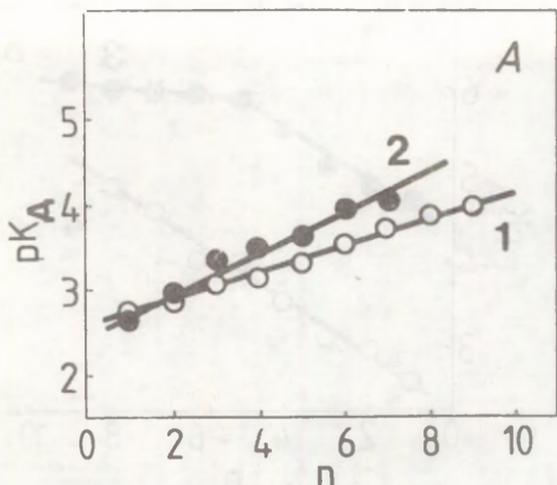


Рис. 1А. Зависимость pK_d от n для взаимодействия ацетилхолинэстеразой n -алкиламмониевых холинбензилатов (1) и n -алкилтриметиламмониевых ионов (2 по данным работы⁷).

эфирная часть бензилата. Этот вывод согласуется с высказанными раньше представлениями о строении активной поверхности АХЭ¹⁰.

В случае БУХЭ начальные участки зависимостей pK_d от n для алкиламмониевых ионов и алкилбензилатов имеют одинаковые наклоны, но значительно различаются по отрезкам ординаты. Кроме того, при переходе от производного с $n = 5$ к $n = 6$ в серии бензиловых эфиров проявляется излом, который отсутствует в случае n -алкиламмониевых ионов. Следовательно, расположение n -алкильных радикалов этих веществ в активном центре БУХЭ не совпадает. Кроме того, можно заключить, что гид-

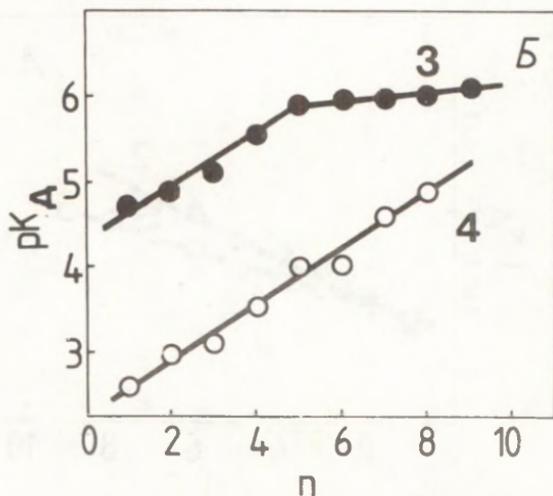


Рис. 1В. Зависимость pK_D от n для взаимодействия бутирилхолинэстеразой n -алкилзамещенных холинбензилатов (3) и n -алкилтриметиламмониевых ионов (4 по данным работы⁷).

рофобность кислотной части бензилатов используется при их связывании с БУХЭ. Для более подробного рассмотрения этого вопроса на рис. 2 приведена зависимость pK_D для ряда аммониевых ионов от параметра $\pi_{эфф.}$, которая характеризует гидрофобность всей молекулы лиганда. Последние величины рассчитаны исходя из приведенной в работе¹¹ аддитивной схемы расчета констант гидрофобности сложных молекул. Расчет $\pi_{эфф.}$ проводили без учета вклада аммониевого атома азота, так как этот структурный фрагмент встречается одинаково во всех обсуждаемых соединениях. Кроме того, корректный учет соответствующего инкремента связан с определенными трудно-

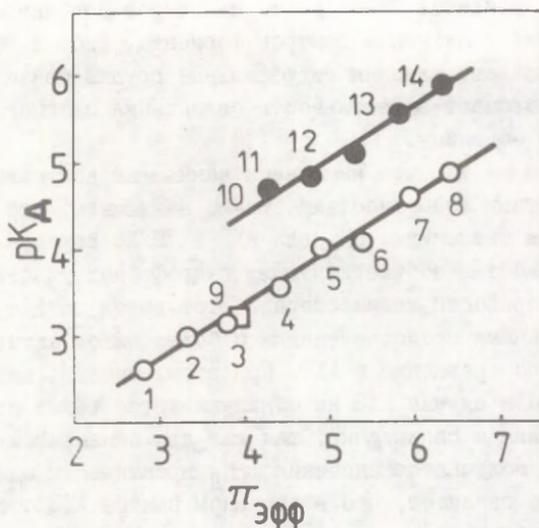


Рис. 2. Зависимость pK_D от $\pi_{\text{эфф}}$ для ингибирования бутирилхолинэстеразы n -алкилтриметиламмониевыми (I—8)⁷ и триметилфениламмониевыми (9)¹² ионами и n -алкилзамещенными холинбензилатами (10—14).

стями.

На рис. 2 приведена зависимость pK_D от $\pi_{\text{эфф}}$ для ингибирования БУХЭ n -алкилтриметиламмониевыми ионами $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{N}^+\text{X}^-$, при $n = 1-8$ (данные работы⁷), для триметилфениламмония¹² ($pK_D = 3,2$ и $\pi_{\text{эфф}} = 3,9$) и бензилатов типа (I) для $n = 1-5$. Видно, что для всех простых аммониевых ионов наблюдается общая линейная зависимость

$$pK_D = pK_D^0 + \psi \cdot \pi_{\text{эфф}}, \quad (6)$$

где $pK_D^0 = 0,9 \pm 0,2$ и $\psi = 0,6 \pm 0,1$. От этих зависимостей не-

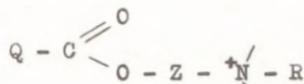
сколько отклоняются данные для бензилатов, хотя для этих соединений также соблюдается уравнение (6), согласно которому $pK_D^O = 2,0 \pm 0,3$ и $\psi = 0,6 \pm 0,1$.

Характерно, что значения ψ для обеих серий совпадают. Разница в отрезках ординаты свидетельствует о том, что при связывании бензилатов имеет место некоторое дополнительное взаимодействие с активным центром фермента, либо в этой реакции не оказывают влияния гидрофильные группы бензильного эфира, что повышает эффективность связывания сложного эфира на одну pK_D -единицу.

Несмотря на то, что имеющиеся данные не допускают выбора между этими возможностями, можно заключить, что большая разница в значениях pK_D для АХЭ и ВУХЭ связана с неодинаковой емкостью соответствующих гидрофобных участков на активной поверхности холинэстераз. Этот вывод согласуется с общепризнанными представлениями о более емком активном центре ВУХЭ по сравнению с АХЭ. При этом, однако, важно подчеркнуть, что в случае АХЭ не обнаруживаются также стерические препятствия к связыванию, так как для бензилатов и аммониевых солей получаются значения pK_D практически одинаковой величины. Это означает, что в активном центре АХЭ отсутствует гидрофобный участок в районе связывания ацильного фрагмента субстрата. В то же время у ВУХЭ есть гидрофобный участок для сорбции ацильного фрагмента субстрата, влиянием которого можно объяснить как эффективный гидролиз эфиров пропионовой и масляной кислот, так и практическое отсутствие стереоселективности относительно фосфорорганических ингибиторов с ассиметрическим атомом фосфора (см. обзор¹³).

Что касается зависимости pK_D от n (рис. IА и IБ), то эти данные характеризуют окружность места "посадки" аммониевого атома в активном центре. В связи с определенной гибкостью полиметиленовой цепочки эти данные трудно сопоставить с какими-то конкретными гидрофобными участками, обнаруженными вблизи эстеразного или анионного центров ферментов¹⁴.

Таким образом, полученные данные показывают, что в строении гидрофобных участков активных центров АХЭ и ВУХЭ имеются четкие различия. Они заключаются в том, что эффективность связывания лигандов типа



определяется разными частями молекулы, АХЭ чувствует гидрофобность остатка $-\overset{+}{N}-R$, БУХЭ взаимодействует со всей молекулой.

Выводы

1. Определены константы обратимого ингибирования, K_D ацетилхолинэстеразы и бутирилхолинэстеразы с рядом *n*-алкилзамещенных холинбензилатов.
2. На основании сопоставления полученных и литературных данных по связыванию *n*-алкилтриметиламмониевых ионов холинэстеразами делается вывод о том, что эффективность связывания бензилатов с ацетилхолинэстеразой и бутирилхолинэстеразой определяется разными частями молекулы лиганда.

Литература

1. Н.Н. Годовиков, Н.А. Дорофеева, Н.А. Карданов, С.А. Трифонова, С.А. Шелковников. — В сб.: "Фармакология нейротропных средств", Саратов, 1985, с. 31—34.
2. J. Järvi, T. Bartfai, Acta Chemica Scandinavica, **B36**, 487 (1982).
3. E. Heilbronn, T. Bartfai, Progr Neurobiol., **11**, 171 (1978).
4. Я.Л. Ярв, Д.Л. Лангел. Биоорганич. химия, 1979, т. 5, № 5, с. 746—756.
5. И.В. Березин, А.А. Клесов. Практический курс химической и ферментативной кинетики, 1976. Изд-во МГУ. Москва, с. 17—81.
6. Е.С. Рудаков. Кинетика и катализ. 1961, т. I, с. 177—187.
7. F. Bergmann, R. Segal, Biochem. J., **58**, 692—698 (1954).
8. B. Belleau, Ann. N. Y. Acad. Sci., **144**, No. 2, 705—717 (1967).
9. В.А. Яковлев. Кинетика ферментативного катализа, 1965, "Наука", Москва, с. 138—237.
10. J. Järvi, T. Kesvatera, A. Aaviksaar, Eur. J. Biochem.,

- 67, 315 (1976).
11. C. Hansch, E.W. Deutsch, R.N. Smith, J. Am. Chem. Soc., 87, 2738 (1965).
12. М. Рандоя. Тезисы докл. XXXV конференции СНО Тартуского государственного университета, химия, 1984, Тарту, с. 13.
13. J. Järv, Bioorganic Chemistry, 12, 259 (1984).
14. М.И. Кабачник, А.А. Абдувахабов, И.И. Агабекова, А.П. Бресткин, Р.И. Волкова, Н.Н. Годовиков, Е.И. Годына, С.С. Михайлов, М.Я. Михельсон, В.И. Розенгарт, Е.В. Розенгарт, Р.В. Ситкевич. — Успехи химии, 1970, т. 39, № 6, с. 1050—1073.

УДК 541.124 - 13 + 541.127 + 541.515

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕ-
ТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО ГАЗОФАЗНОМУ ГОМОЛИЗУ

7. Уточнение условных энтальпий образования и энтро-
пий свободных радикалов в активированном состоянии

Р.Я. Хиоб

Тартуский государственный университет, лаборатория химичес-
кой кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР, 202400

Поступило 20 июня 1986 г.

Обработана более полная выборка имеющихся в литературе экспериментальных кинетических параметров для реакций газофазного гомолиза. Проверена формальная изокинетическая зависимость в координатах $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$. Приводятся результаты вычисления условных энтальпий образования при 0 и 298 К и энтропий свободных радикалов в активированном состоянии, полученные в рамках итерационной процедуры, а также условные энтальпии образования свободных радикалов в рамках изоэнтропийной модели при 0 и 298 К.

Характеристика использованных данных

В серии наших предыдущих сообщений^{I-7} детально изложены результаты изучения возможностей количественной интерпретации, в рамках формального подхода, кинетических данных по газофазному мономолекулярному гомолизу, согласно схеме:



Значения использованных экспериментальных активационных параметров были взяты, в основном, из таблиц В.И. Веденеева и А.А. Кибкало⁸, а также дополнены более поздними данными. В статистическом плане и в чисто вычислительных целях оказалось целесообразным рассматривать данный тип реакций как изоэнтропийный случай, в котором вариация энтропии активации носит характер случайных отклонений. Попытка установить наличие и величину возможной реальной вариации энтропии активации, в зависимости от природы радикалов, показала⁷, что из-за нехватки и недостаточной точности соответствующих экспериментальных данных значения энтропий активации ΔS_R^\ddagger для большого числа радикалов остаются достаточно неопределенными. Поэтому, в связи с появлением новых экспериментальных кинетических данных по газофазному гомолизу, а также с возросшими возможностями имеющейся в нашем распоряжении вычислительной техники (ЭВМ "ND-100"), представляет интерес статистическая обработка возросшего, примерно, в два раза объема исходной информации о кинетике газофазного гомолиза в рамках моделей, описанных ранее¹⁻⁷.

Выборка литературных данных, подвергнутая обработке, охватывает публикации до начала 1985 г. Полный список образующихся свободных радикалов и соответствующих им заместителей в исходных соединениях, учтенных в настоящей работе, представлен в табл. I. Радикалы-заместители с порядковыми номерами (индексами) 1-189 соответствуют приведенным в табл. I работы⁴, водороду присвоен индекс 190 (вместо 0 в работе⁴) и группам, не встречавшимся ранее¹⁻⁷, номера 191-267. Новые исходные экспериментальные данные для гомолизирующихся соединений R_1R_j представлены в табл. 2 в форме, аналогичной представлению данных в работе⁴.

В данный момент эту таблицу можно считать, вероятно, достаточно полной компиляцией экспериментальных значений аррениусовских параметров газофазного гомолиза, дополняющей данные, приведенные в монографиях^{10, 8}. В табл. 2 после порядкового номера приводятся: значения индексов i и j отщепляющихся групп R_1 и R_j ; статистический фактор, указывающий число равноценных связей, подверженных гомолизу; значения нижних и верхних пределов для охваченных экспериментом тем-

ператур в $^{\circ}\text{K}$; активационные параметры $\lg A$ (A в сек^{-1}) и E (ккал/моль) аррениусовского уравнения; порядковый номер литературного источника приводимых значений $\lg A$ и E ; энтальпии образования исходных соединений R_1R_j $\Delta H_{\text{FO}}^{\circ}$ при 0 K и $\Delta H_{\text{F298}}^{\circ}$ при $298,15\text{ K}$; порядковый номер литературного источника значения $\Delta H_{\text{F298}}^{\circ}$ (и $\Delta H_{\text{FO}}^{\circ}$); значение энергии взаимодействия между R_1 и R_j соединения R_1R_j в рамках вычислительной схемы энтальпий образования органических соединений (см. I, 4—7); вспомогательная текстовая константа (см. ниже) и экспериментальный метод определения кинетических параметров.

Данные из табл. 2 работы⁴ были также включены в исходную выборку для статистической обработки, за исключением строк 7, 21, 28—30, 32, 43—44, 66, 77, 103—106, 119—122, 168, 171, 267, 29^o и 417—432, выбракованных предварительно как ненадежные или чисто опытные. В совокупности учтенных исходных кинетических параметров сохранены относящиеся к переходной области давления. Однако сравнение имеющихся параллельных данных для некоторых реакций показывает, что нет существенных различий между значениями для областей высоких давлений и переходной (см., например, кинетические параметры для гомолиза этана в справочнике⁸). Для предварительного отбора исходных данных в табл. 2 введен вспомогательный признак — текстовая константа из двух символов. Последним присвоены следующие значения:

Позиция	Символ	Значение
I	A	Имеется одно достаточно точное или всего лишь одно значение энтальпии образования гомолизирующегося соединения $\Delta H_{\text{FR}_i\text{R}_j}^{\circ}$
I	B	В литературе приведены альтернативные значения $\Delta H_{\text{FR}_i\text{R}_j}^{\circ}$
2	A	Кинетические данные для области высокого давления
2	B	Кинетические данные для переходной области или др. менее надежные значения.

Этот признак использовался в целях автоматического предварительного отбора либо всей имеющейся выборки, либо частной выборки, более строго относящейся к области высокого давления. Кроме того, при расчете энтропий активации радикалов $\Delta H_{R_i}^\ddagger$, производилось предварительное исключение строк, соответствующих альтернативным энтальпиям образования исходных соединений, в первом цикле итерации, исходя из литературных значений $\lg A^?$.

Первые 23 строки табл. 2 соответствуют данным из монографии С. Бенсона и Х. О'Нила¹⁰ и цитируются по этому источнику. Далее данные расположены в основном в следующем порядке гомолизирующихся связей: C-H, N-H, C-C, C-Hal, N-N, C-N (кроме NO₂), C-NO₂, N-O, N-NO₂, O-O, X-O, C-S, остальные C-X, где X — группа, первый атом которого является гетероатомом. При этом кинетические параметры реакций, для которых не удалось отыскать в литературе энтальпии образования исходных соединений, а также невозможно вычислить значения энергий взаимодействия, расположены в конце табл.2.

Влияние температуры на энтальпии образования свободных радикалов

Энергию активации для реакций газофазного гомолиза (I) при температуре T можно записать следующим образом^{1, 4} (предполагая отсутствие взаимодействия образующихся свободных радикалов):

$$D(T) = \Delta H_{R_1}^\ddagger(T) + \Delta H_{R_j}^\ddagger(T) - \Delta H_{R_1R_j}^0(T) \quad (2)$$

где $\Delta H_{R_i}^\ddagger(T)$ — энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии, $\Delta H_{R_1R_j}^0(T)$ — энтальпия образования исходного соединения R_1R_j при температуре T.

В предыдущих сообщениях^{1—7} предполагалась также аддитивность температурных составляющих энтальпий в процессе активации:

$$(H_T^0 - H_O^0)_{R_1}^\ddagger + (H_T^0 - H_O^0)_{R_j}^\ddagger = (H_T^0 - H_O^0)_{R_1R_j} \quad (3)$$

(величина $D(0)$ выражается в этом случае следующим образом:

$$D(0) = \Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{FOR_1R_j}^0, \quad (4)$$

где $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ — условные энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии при 0 К,

$\Delta H_{FOR_1R_j}^0$ — стандартная энтальпия образования соединения R_1R_j в газовой фазе при 0 К.

Последние величины были оценены в основном из величин ΔH_{F298}^0 , пользуясь методикой, описанной в работе². Ясно, что значения ΔH_{F298}^0 известны с большей точностью, чем ΔH_{F0}^0 . Поэтому вполне закономерно пользоваться величинами ΔH_{F298}^0 . Уравнение (4) записывается при этом следующим образом:

$$D(298) = \Delta H_{R_i}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{F298R_1R_j}^0, \quad (5)$$

где $\Delta H_{R_i}^\ddagger$ — условные энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии при 298,15 К,

$\Delta H_{F298R_1R_j}^0$ — стандартная энтальпия образования соединения R_1R_j в газовой фазе при 298,15 К.

Для температурных составляющих энтальпий активации предполагается в таком случае следующая аддитивность:

$$(H_T^0 - H_{298}^0)_{R_i}^\ddagger + (H_T^0 - H_{298}^0)_{R_j}^\ddagger = (H_T^0 - H_{298}^0)_{R_1R_j} \quad (6)$$

Сравнивая уравнения (3) и (6), логично предположить более точное соблюдение уравнения (6), поскольку разность температур $T-298$ меньше разности $T-0$. Можно сопоставить, например, для соединений R_iR_j величины $(H_T^0 - H_{298}^0)$ и $(H_T^0 - H_0^0)$, полученные из сумм $(H_T^0 - H_{298}^0)_{R_i} + (H_T^0 - H_{298}^0)_{R_j}$ и $(H_T^0 - H_0^0)_{R_1} + (H_T^0 - H_0^0)_{R_2}$ с приведенными в литературе величинами $(H_T^0 - H_{298}^0)_{R_1R_j}$ и $(H_T^0 - H_0^0)_{R_1R_2}$. Используя значения (из монографии¹) величин $(H_{800}^0 - H_{298}^0)$ и $(H_{800}^0 - H_0^0)$ (в ккал/моль) для H (2,5 и 4,0), CH_3 (5,1 и 7,5), NO_2 (5,3 и 7,8) и NO_3 (7,6 и 10,2), получаются следующие результаты:

$$k_1 - R_j \quad (H_{800}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{R_1 R_j} \quad (H_{800}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{R_1} \quad (H_{800}^{\circ} - H_{f_0}^{\circ})_{R_1 R_j} \quad (H_{800}^{\circ} - H_{f_0}^{\circ})_{R_1} + \\ + (H_{800}^{\circ} - H_{298}^{\circ})_{R_j} \quad + (H_{800}^{\circ} - H_{f_0}^{\circ})_{R_j}$$

CH ₃ -H	5,9	7,6	8,3	11,5
CH ₃ -CH ₃	9,9	10,2	12,8	15,0
CH ₃ -NO ₂	10,2	10,4	13,3	15,3
NO ₃ -NO ₂	14,7	12,9	18,9	18,0

Видно, что для приведенных примеров предположение (6) действительно выполняется лучше, чем в случае уравнения (3). Однако следует иметь в виду, что это лишь единичные примеры и относятся к температурным составляющим энтальпий для изолированных частиц. Таким образом, проводя статистическую обработку кинетических данных газофазного гомолиза, имеет смысл использовать также величины ΔH_{f298}° вместо ΔH_{f0}° .

Результаты обработки данных и их обсуждение

Таблица 2 вместе с данными из табл. 2 работы⁴ (за исключением строк, упомянутых выше) служила файлом исходных данных для статистической обработки.

Прежде всего была проверена изокинетическая зависимость в координатах $\lg k_{T_2}$ и $\lg k_{T_1}$ (см. работу³):

$$\lg k_{T_2} = a + \alpha \lg k_{T_1}, \quad (7)$$

где

$$\alpha = (T_2 - \beta)T_1 / (T_1 - \beta)T_2, \quad (8)$$

$$a = \lg A_0(1 - \alpha) \quad (9)$$

β — изокинетическая температура.

Данные обрабатывались на ЭВМ "ND-100" с использованием программы линейного регрессионного анализа с автоматическим исключением строк по критерию Стьюдента. Обрабатывалась объединенная выборка, охватывающая всю совокупность имеющихся данных, а также отдельная подвыборка, относящаяся к области высокого давления (строки с признаком AA в табл. 2). Температуры T_1 и T_2 либо вычислялись как средние значения нижних и верхних пределов для охваченных экспериментом интервалов температур, либо произвольно вводились другие значения.

Результаты статистической обработки данных в координатах

тах уравнения (7) приведены в табл. 3. Объединенной выборкой данных было охвачено 696 независимых пар оценок $\lg k_{T_1}$ и $\lg k_{T_2}$, из них 338 строк, приведенных в работе⁴ и 358¹ строк из табл. 2 (имеющие признаки AA и AB). Выборка для области высокого давления охватывала 498 строк (в табл. 2 отмечены признаком AA).

Во всех случаях значение наклона α неотличимо от отношения T_1/T_2 . Этим самым подтверждается вывод³ о том, что реакции газофазного мономолекулярного гомолиза формально составляют изоэнтропийную серию с постоянным эффективным значением предэкспоненциального множителя. Это означает взаимную независимость эффектов строения на величины $\lg A$ и E , причем зависимость $\lg k$ от строения определяется, главным образом, соответствующими изменениями в величине E . Если в работе³ для эффективного среднего значения предэкспоненциального множителя $\lg A_0$ было получено значение $14,64 \pm 0,04$, то для объединенной выборки данных оно получается более высоким. Данные для области высокого давления приводят к еще более высоким значениям $\lg A_0$, как этого и следовало ожидать.

Можно провести также оценку вариации значений $\lg A$ аналогично тому, как это делалось в работе³. Если предположить, что истинные отклонения Δ вносят в величину стандартного отклонения s вклад, равный величине $\Delta_{\text{ср}}(1-\alpha)$, где $\Delta_{\text{ср}}$ — среднеквадратичное значение Δ , то из величин $s = 0,21$ ($T_1 = 766,6$ и $T_2 = 907,8$) и $s = 0,17$ ($T_1 = 700$ и $T_2 = 800$) для объединенной выборки данных следует значение $\Delta_{\text{ср}}$, равное 1,4 и из величин $s = 0,16$ ($T_1 = 786,5$ и $T_2 = 944,2$) и $s = 0,12$ ($T_1 = 700$ и $T_2 = 800$) для данных области высокого давления значение $\Delta_{\text{ср}} = 1,0$ (см. табл. 3). Следовательно, для объединенной выборки данных 2/3 из всех значений $\lg A$ располагается в промежутке от 13,8 до 16,6, а 95% — в промежутке от 12,4 до 18. Для данных области высокого давления 2/3 значений $\lg A$ находится в промежутке от 14,8 до 16,8 и 95% от 13,8 до 17,8.

Далее можно оценить степень адекватности описания при использовании вычислительной схемы, основанной на пренебрежении реальной вариацией величин $\lg A$. Оценка верхней гра-

ницы стандартной погрешности SMX этой схемы согласно формуле³:

$$SMX = 2,3 RT \cdot \Delta_{cp} \cdot 10^{-3} \text{ ккал/моль,}$$

приводит к значениям 5,3 ккал/моль ($T = 837 \text{ K}$) для объединенной выборки и 3,9 ккал/моль ($T = 865 \text{ K}$) для данных области высокого давления. Эти значения ниже величины $SMX = 6$ ккал/моль, полученной в работе³. Учитывая экспериментальные погрешности в величинах $\lg k$, вариация значений $\lg A$ должна вносить существенно меньший вклад в стандартное отклонение вычислительной схемы, описывающий газофазный гомодиз³⁻⁴.

Среди разных моделей, испытанных¹, 3-7 для изучения эффектов строения на величины $\lg A$ и E , самой перспективной и наиболее точно отражающей реальную действительность, представляется модель с независимыми энтальпийными и энтропийными вкладами, вычисленными в результате итерационной процедуры⁷. Эффективные значения ΔH_R^\ddagger и $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ оценивались, осуществляя мультилинейный регрессионный анализ (МЛРА) согласно уравнениям:

$$\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{ij} - RT_{cp} + \Delta H_{fR_1R_j}^0 \quad (I0)$$

$$\Delta \Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{ij} - RT_{cp} + I_{R_1R_j} \quad (II)$$

где ΔH_R^\ddagger — искомые условные энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии при 0 K , E_{ij} — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T_{cp} — средняя абсолютная температура для данной пары аррениусовских параметров $\lg A_{ij}$ и E_{ij} . В уравнении (II) величины $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ представляют разности между энтальпией образования свободного радикала и аддитивным инкрементом для соответствующего заместителя:

$$\Delta \Delta H_{R_1}^\ddagger = \Delta H_{R_1}^\ddagger - \Delta H_{fR_1}^0$$

$$\Delta \Delta H_{R_j}^\ddagger = \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{fR_j}^0$$

и $I_{R_1R_j}$ — вклад энергии взаимодействия между заместите-

лями R_i и R_j .

Энтروпии свободных радикалов в активированном состоянии ΔS_R^\ddagger были также оценены в результате процедуры МЛРА в координатах уравнения:

$$\Delta S_{R_i}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger = 2,3R(\lg A_{ij} - \lg n_{ij} - \lg (ek'T_{cp}/h)), \quad (12)$$

где A_{ij} — предэкспоненциальный множитель, n_{ij} — статистический фактор, k' — константа Больцмана, h — постоянная Планка.

Итерационная процедура начиналась исходя из литературных экспериментальных значений либо $\lg A$, либо E и эти два варианта обозначались как процедуры А) и Б), соответственно.

Поэтому нами составлена программа НОМІТ на языке ФОРТ-РАН для ЭВМ "ND-100", позволяющая реализовать описанную итерационную процедуру^{1, 7}. Программа дает также возможность вычислять условные энтальпии образования свободных радикалов в активированном состоянии в рамках изоэнтропийной модели, причем постоянное значение $\lg A_0$ или ΔS^\ddagger закреплено заранее и вводится, либо оно входит в число искомым параметров МЛРА.

В программе НОМІТ учтены разные возможные варианты проведения итерационной процедуры, в том числе обработка с охватом радикалов, начиная с наличия для каждого из них разных минимальных чисел реакций и строк, учтенных в процессе МЛРА; обработка всех данных, либо только относящихся более строго к области высокого давления; закрепление значений

ΔH_R^\ddagger ($\Delta \Delta H_R^\ddagger$) и ΔS_R^\ddagger для некоторых радикалов-заместителей; исключение на разных доверительных уровнях, согласно критерию Стьюдента, значимо отклоняющихся строк; использование в качестве энтальпий образования исходных соединений значений ΔH_{FO}° , ΔH_{T298}° или энергий взаимодействия $I_{R_i R_j}$; восстановление исключенных строк перед каждым циклом МЛРА, либо неприменение этой процедуры и т.д.

В работах^{1, 3-7} статистическая обработка осуществлялась, в основном, для 13--15 наиболее представленных радикалов. В процессе анализа исходных данных с использованием

программы NOMIT обработкой охватывались радикалы, представленные как минимум двумя строками в исходной выборке данных. Охват радикалов, представленных одной единственной комбинацией, не приводит к увеличению числа статистических степеней свободы. В целях предварительного отбора данных, минимальные значения задавались для числа реакций (NRN) и числа строк (NE), начиная с которых соответствующие радикалы-заместители исключались из обрабатываемой выборки.

Для групп, представленных в табл. I, наиболее точные значения энтальпий образования в газовой фазе известны, очевидно, для атомов H, F, Cl, Br и I^{266} . Хотя эти величины представляют собой стандартные энтальпии образования изолированных частиц, а в данной работе вычисляются условные энтальпии образования в активированном состоянии, имеются основания полагать близость их значений. Включение значений ΔH_R^\ddagger для указанных 5 атомов в число искомым приводило к отклонению полученных результатов от значений, вычисленных из энергий диссоциации соответствующих двухатомных молекул²⁶⁶. Поэтому мы сочли целесообразным предварительно фиксировать величины ΔH_R^\ddagger для указанных пяти атомов на уровне значений, основанных на энергиях диссоциации двухатомных молекул.

В сообщении⁷ было отмечено, что для атомов водорода, хлора, брома и йода значения ΔS_R^\ddagger можно приравнять нулю. Включение величин ΔS_R^\ddagger для указанных атомов, а также для фтора в число искомым приводит к следующим результатам: $\Delta S_F^\ddagger \approx 7$, $\Delta S_{Br}^\ddagger \approx -7$ и для остальных $\Delta S_R^\ddagger = 0$ энтр.ед. При этом следует учитывать также большую неопределенность значений ΔS_R^\ddagger . Так, например, при обработке в координатах уравнения (12) объединенной выборки данных, значение нормированного стандартного отклонения σ_0 равно 0,87, после исключения сильно отклоняющихся строк на доверительном уровне 0,95, $\sigma_0 = 0,53$. Поэтому мы считаем вполне оправданным предварительное закрепление значений $\Delta S_R^\ddagger = 0$ для атомов водорода и галогенов.

Причиной использования в работе⁷ вышестепенной итерационной процедуры служила невозможность одновременного корректного определения энтропийной и энтальпийной составля-

ющих в свободной энергии активации, выражающаяся как в значительном проявлении эффекта "перекачки", так и в нелогичности получаемых при этом значений ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger для многих радикалов. Даже в случае значительно расширенной выборки радикалов, использованной в этой работе, итерационная процедура также приводит для некоторых радикалов с противоречивыми кинетическими данными к неразумным величинам ΔH_R^\ddagger и

ΔS_R^\ddagger , если исключенные строки восстанавливаются после каждого цикла МПРА (именно так проводилась итерация в сообщении⁷). Поэтому в настоящей работе исключенные в процессе МПРА строки на следующих стадиях уже не учитывались. С целью снижения уровня риска исключения достоверных данных уже в первых циклах МПРА, был выбран путь постепенного уменьшения доверительного уровня, при котором осуществлялось исключение значимо отклоняющихся строк, согласно критерию Стьюдента. Нулевые приближения величин ΔS_R^\ddagger и ΔH_R^\ddagger или $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ вычислялись после исключения строк на доверительном уровне 0,99, первые приближения на уровне 0,98 и т.д., вплоть до значения 0,95, как наиболее часто употребляемой величины, для четвертых приближений.

Результаты обработки с применением итерационных процедур А) и Б), согласно уравнениям (10)—(12), а также в рамках изоэнтропийной модели с исключением сильно отклоняющихся строк по Стьеденту на доверительном уровне 0,95 согласно уравнениям:

$$\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{1j} + \Delta H_{TR_1R_j}^0 + \Delta S^\ddagger \cdot T_{cp}/10^3 + 2,3RT_{cp}(\lg k^*T_{cp}/h + \lg n_{1j} - \lg A_{1j}) \quad (13)$$

и

$$\Delta \Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta \Delta H_{R_j}^\ddagger = E_{1j} + I_{R_1R_j} + \Delta S^\ddagger \cdot T_{cp}/10^3 + 2,3RT_{cp}(\lg k^*T_{cp}/h + \lg n_{1j} - \lg A_{1j}), \quad (14)$$

отражены в табл. 1, 4 и 5. В табл. 1 приводятся конечные значения условных энтальпий образования ΔH_R^\ddagger свободных радикалов в активированном состоянии при 0 и 298 К и величин $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ для девяти разных вариантов. В последних трех колонках табл. 1 приведены энтропии ΔS_R^\ddagger свободных радикалов

в активированном состоянии, соответствующие значения ΔH_R^\ddagger и $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ вариантов I, 2 и 7. Значения ΔS_R^\ddagger , полученные при использовании энтальпий образования исходных соединений при 298 К, очень близки к соответствующим значениям ΔS_R^\ddagger , сопряженным с величинами ΔH_R^\ddagger при 0 К. Итерационные процедуры А) и Б) для уравнений (II) и (I2) приводят также к хорошему совпадению величин ΔS_R^\ddagger , поэтому в табл. I сведены только значения ΔS_R^\ddagger для процедуры Б).

В конце табл. I приводятся нормированное стандартное отклонение (s_o), стандартное отклонение (s), число строк (NE), число реакций (NRN) и постоянное значение энтропии активации (в случае изоэнтропийной модели) для каждого варианта обработки после пяти циклов итерации (десяти стадий МПРА) и исключения значимо отклоняющихся строк, согласно описанной выше процедуре. Величина $\Delta S_{const}^\ddagger = 9,8$ энтр.ед. соответствует значению $\lg A_o = 15,82$, полученному обработкой в координатах изокинетической зависимости $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ данных области высокого давления (см. табл. 3). Что касается погрешностей величин ΔH_R^\ddagger , $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ и ΔS_R^\ddagger , то в случае вариантов I, 2, 4, 5, 10 и II, стандартные отклонения указанных величин не превышают 0,4 ккал/моль и 0,5 энтр.ед., а для остальных вариантов (3,6—9,12) достигают максимальных пределов 1,1 ккал/моль и 0,8 энтр.ед. Истинные погрешности вычисленных величин ΔH_R^\ddagger , $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ и ΔS_R^\ddagger следует считать более высокими. Прямым указанием на это можно считать различие соответствующих величин, полученных в результате итерационных процедур А) и Б). Для менее представленных радикалов эти отклонения могут достигать нескольких ккал/моль или энтр.ед., а в случае радикала № 254 ($3-NH_2-C_6H_4$), значения ΔH_R^\ddagger для вариантов I и 2 различаются на 29,3 ккал/моль и значения ΔS_R^\ddagger вариантов 9 и 10 на 32,1 энтр.ед. Однако эти различия легко объяснимы, поскольку для данного радикала имеются противоречивые альтернативные данные: для распада $3-NH_2-C_6H_4-NO_2$ значения $\lg A$ 17,5 и 10,55 и для E 72,0 и 43,0 ккал/моль (см. табл. 2). Применяя итерационную процедуру Б), исключается строка с параметрами $\lg A = 17,5$ и E = 72,0, а значения $\Delta H_{3-NH_2-C_6H_4}^\ddagger$ и $\Delta S_{3-NH_2-C_6H_4}^\ddagger$ вычисляются с использованием параметров $\lg A = 10,55$ и

$E = 43,0$. В случае процедуры А) дело обстоит наоборот. В данном случае явное преимущество следует отдать процедуре А), однако, в общем трудно отдать предпочтение одной из используемых итерационных процедур. Более определенные выводы можно попытаться сделать исходя из рассмотрения эффектов заместителей в величинах ΔH_R^\ddagger , $\Delta \Delta H_R^\ddagger$ и ΔS_R^\ddagger , в пределах разных типов свободных радикалов, например $\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{C}\cdot$, $\text{XO}\cdot$, $\text{X}^1\text{X}^2\text{N}\cdot$ и т.д., однако, это выходит за рамки настоящего сообщения.

В табл. 4 более детально охарактеризованы все девять вариантов из табл. I с указанием чисел учтенных строк и реакций, s_0 и s , а в табл. 5 дан кодированный список реакций и число строк для этих реакций после каждого цикла МПРА для варианта I табл. I.

Результаты, приведенные в табл. I—5, подтверждают невысокую степень точности описания, в рамках используемых нами моделей, всей совокупности имеющихся известных кинетических параметров для реакций газофазного гомолиза (до исключения значимо отклоняющихся строк). Однако при этом следует помнить о значительных погрешностях в исходных экспериментальных данных, проявляющихся в значительном разбросе параллельных данных для отдельных реакций^{I, Ю}. Повышение точности описания неизбежно связано с исключением значимо отклоняющихся строк, при этом желательно исключение параллельных данных с сохранением общего числа разных реакций. Как видно из табл. 4, в ходе исключения значимо отклоняющихся строк, число учтенных реакций уменьшается медленнее, чем число учтенных строк, т.е. подавляющее большинство реакций не исключается, а число строк при этом может уменьшаться более, чем в два раза (варианты I, 2, 4 и 5). При этом трудно определить, до которого приближения следует проводить итерационную процедуру. Значения ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger , полученные на доверительном уровне 0,95 четвертых приближений, позволяют вычислять величины $\lg k$ для газофазного гомолиза с более высокой точностью, чем это возможно, исходя из экспериментальных аррениусовских параметров для отдельных реакций. Например, если для ΔH_R^\ddagger и ΔS_R^\ddagger принять отклонения 0,2 ккал/моль и 0,2 энтр. ед., то оценка погрешнос-

ти вычисляемой величины $\lg k$ при 800 К согласно формуле:

$$s_{\lg k} = \sqrt{(\sqrt{s_{\Delta S_{R_1}^\ddagger}^2 + s_{\Delta S_{R_j}^\ddagger}^2} / 2, 3R)^2 + (\sqrt{s_{\Delta H_{R_1}^\ddagger}^2 + s_{\Delta H_{R_j}^\ddagger}^2} / 2, 3RT)^2}$$

равна 0,1. В работе¹ для реакции гомолиза этана на два метильных радикала вычислены значения $\lg k$ при трех температурах, исходя из пяти наиболее взаимосогласующихся источников экспериментальных данных. Погрешности величин $\lg k$ находятся при этом в пределах 0,12—0,25. Следует также отметить, что несмотря на возможные значительные различия в величинах $\Delta H_{R_1}^\ddagger$, $\Delta H_{R_j}^\ddagger$ и $\Delta S_{R_j}^\ddagger$, полученных в результате итерационных процедур А) и Б) (см. табл. 1), значения $\lg k$, вычисленные исходя из них, отличаются друг от друга незначительно. Например, для радикала $\cdot NH_2$ в результате итерационной процедуры А) получены значения $\Delta H_{R_1}^\ddagger$ и $\Delta S_{R_1}^\ddagger$ 40,0 ккал/моль и 0,8 энтр. ед., соответственно, а в результате процедуры Б) — 37,9 ккал/моль и -1,2 энтр. ед. (см. табл. 1). В рамках теории активированного состояния величину константы скорости k для гомолиза можно вычислить из уравнения:

$$\begin{aligned} \lg k &= \lg(k^*T/h) + (\Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_j}^\ddagger) / 2, 3R - \\ &- (\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta H_{R_j}^\ddagger - \Delta H_{TR_1R_j}^0) / 2, 3RT \end{aligned} \quad (15)$$

Вычисленные для гомолиза гидразина (H_2N-NH_2) значения $\lg k$ при 1000 К равны 1,90 и 1,95, соответственно по результатам А) и Б) процедур. Приведенным в табл. 2 значениям $\lg A = 13,9$ и $E = 55,0$ ккал/моль соответствует $\lg k_{1000\text{ К}} = 1,88$ и значениям $\lg A = 13,6$ и $E = 53$ ккал/моль соответствует $\lg k_{1000\text{ К}} = 2,02$.

Если сравнить результаты, полученные с использованием энтальпии образования исходных соединений R_1R_j при 0 К с таковыми при 298 К (см. табл. 4, варианты 1, 2 и 4, 5) видно, что точности описания, характеризуемые соответствующими значениями v_0 и v , почти не различаются (при одном и том же числе учтенных строк). Таким образом, улучшения точности описания при использовании величин ΔH_{T298}^0 вместо ΔH_{T0}^0 , в рамках данного подхода не наблюдается. Одна-

ю схема с величинами ΔH_{T298}° предпочтительнее с точки зрения большей доступности энтальпий образования при 298 К.

В грубом приближении можно все рассматриваемые в данной работе реакции газофазного гомолиза разделить на три группы: распад С-С, С-Х и Х-Х связей, где через Х обозначен радикал-заместитель, первый атом которого представляет гетероатом. Все три указанные группы реакций представлены в табл. I (варианты I—6), в которых используются экспериментальные энтальпии образования исходных соединений. Вычислительная схема для энтальпий образования ковалентно построенных соединений² не позволяет включать в варианты 7—9 реагенты типа Х-Х, а также многие соединения типа С-Х, однако, число соединений, распадающихся по С-С связи, увеличивается за счет тех, для которых не удалось отыскать экспериментальных стандартных энтальпий образования.

В табл. 5 отражена динамика учтенных строк для разных реакций при первых пяти приближениях итерационной процедуры Б) в варианте I. Из 162 реакций 53 принадлежат к типу С-С, 80 к С-Х и 29 к Х-Х. После исключения значимо отклоняющихся строк на уровне 4-го приближения остается 43,54 и 22 реакции, соответственно. На уровнях всех приближений (0—4) доля учтенных реакций из исходного числа наибольшая для гомолиза связей типа С-С, а для остальных типов исключается более значительная часть реакций. Для нулевого и первого приближений относительное число учтенных реакций типа С-Х несколько выше, чем для Х-Х, а для второго, третьего и четвертого приближений, наоборот. С точки зрения используемого принципа аддитивности по обоим радикалам R_1 и R_j , это представляется вполне разумным, поскольку при распаде по связи С-С соблюдается постоянство разрывающейся связи. Следует также иметь в виду, что исключенными реакциями типа С-Х и Х-Х являются, в основном, соединения, состоящие из небольшого числа атомов, например, распадающиеся по связям С-Н, С-На1 и др. Известно, что экспериментальные данные по термическому распаду малых молекул относятся к области достаточно низкого давления, т.е. переходной области. Экстраполяция к пределу области высокого давления может быть при этом сопряжена со значительными погрешностями.

Полученные в этой работе значения условных энтальпий образования ΔH_R^\ddagger ($\Delta\Delta H_R^\ddagger$) и сопряженных с ними энтропий ΔS_R^\ddagger для свободных радикалов в активированном состоянии, а также энтальпий образования в рамках изоэнтропийной модели, можно считать более надежными, чем приведенные ранее¹⁻⁷. Исходя из указанных величин, могут быть оценены константы скорости газофазного гомолиза в рамках уравнения (15), в случае всех сочетаний этих радикалов, когда известно экспериментальное значение ΔH_{RR}^0 при 0 К или 298 К. Если имеется возможность вычисления величины $I_{R_1R_2}$, то оценка значений $\lg k$ осуществляется согласно следующему уравнению:

$$\lg k = \lg (k'T/h) + (\Delta S_{R_1}^\ddagger + \Delta S_{R_2}^\ddagger)/2,3R - (\Delta\Delta H_{R_1}^\ddagger + \Delta\Delta H_{R_2}^\ddagger - I_{R_1R_2})/2,3RT, \quad (16)$$

которое аналогично уравнению (15).

В конце табл. 4 (вариант 10) для сравнения приведены результаты статистической обработки исходных данных, которые более строго относятся к области высокого давления. Видно, что при меньшем числе охваченных радикалов, реакций и строк достигается более высокая точность описания.

Список и нумерация радикалов-заместителей R.(R-) и соответствующих величин $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$, $\Delta\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ (в ккал/моль) и $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$ (в энтр. ед.), полученных в рамках уравнений (I0)---(I4).

s_0	— нормированное стандартное отклонение
s	— стандартное отклонение в ккал/моль ($\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ и $\Delta\Delta H_{R.}^{\ddagger}$) и в энтр. ед. ($\Delta S_{R.}^{\ddagger}$).
NE	— число независимых уравнений (строк)
NRN	— число разных реакций (сочетаний R_i и R_j)
$\Delta S_{const}^{\ddagger}$	— эффективное среднее значение энтропии активации в энтр. ед.

Варианты:

- 1) $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ в рамках уравнений (I0) и (I2) итерационной процедуры (Б) при 0 К
- 2) То же для итерационной процедуры А)
- 3) $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ согласно изоэнтропийной модели по уравнению (I3) при 0 К
- 4) $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ аналогично варианту 1) при 298 К
- 5) $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ аналогично варианту 2) при 298 К
- 6) $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ согласно изоэнтропийной модели по уравнению (I3) при 298 К
- 7) $\Delta\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ в рамках уравнений (II) и (I2) для итерационной процедуры Б)
- 8) $\Delta\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ аналогично варианту 7), итерационная процедура А)
- 9) $\Delta\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ согласно изоэнтропийной модели по уравнению (I4)
- I0) $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$, сопряженные с величинами $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ варианта 1)
- II) $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$, сопряженные с величинами $\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ варианта 2)
- I2) $\Delta S_{R.}^{\ddagger}$, сопряженные с величинами $\Delta\Delta H_{R.}^{\ddagger}$ варианта 7)

Продолжение таблицы I

Приведены результаты для конечной выборки строк, после исключения по Стьюденту значимо отклоняющихся на доверительном уровне 0,95. Величины $\Delta H_{R.}^{\#}$, $\Delta \Delta H_{R.}^{\#}$ и $\Delta S_{R.}^{\#}$ для F, Cl, Br, I и N закреплены заранее на уровне приводимых значений.

№ пп	R	Варианты											
		$\Delta H_{R.}^{\#}$						$\Delta \Delta H_{R.}^{\#}$			$\Delta S_{R.}^{\#}$		
		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)	11)	12)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	F	18.5	18.5	18.5	19.0	19.0	19.0	83.3	83.3	83.3	.0	.0	.0
2	CL	28.6	28.6	28.6	29.0	29.0	29.0	50.6	50.6	50.6	.0	.0	.0
3	BR	28.2	28.2	28.2	26.7	26.7	26.7	35.0	35.0	35.0	.0	.0	.0
4	I	25.6	25.6	25.6	25.5	25.5	25.5	18.7	18.7	18.7	.0	.0	.0
5	O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	OH	10.6	7.2	12.8	9.7	6.0	9.6	63.7	62.0	64.0	3.9	.0	4.6
7	OF	28.0	26.6	28.2	27.3	27.5	27.8	-	-	-	3.7	4.4	-
8	OCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	CLOF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	CL02F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	CL03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	CL04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	N2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	NH2	37.9	40.0	44.0	36.1	37.5	42.8	47.0	49.1	53.6	-1.2	.8	-2.0
15	NF2	8.8	8.9	9.3	8.6	8.7	9.0	-	-	-	4.1	4.2	-

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
74	SNCL ₂ CH ₃	-17.7	-17.6	-7.0	-19.4	-19.3	-8.7	-	-	-	-7.2	-7.0	-
75	SN(CH ₃) ₃	27.6	26.9	35.0	22.7	21.3	28.1	-	-	-	-3.7	-4.5	-
76	PB(CH ₃) ₃	49.4	51.4	59.7	43.8	45.8	54.1	-	-	-	-9.5	-6.7	-
77	PB(C ₂ H ₅) ₃	62.0	63.0	57.8	52.0	52.8	48.2	-	-	-	10.7	11.7	-
78	SB(CH ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
79	BI(CH ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
80	CH ₃	33.9	33.7	33.9	31.9	31.8	32.0	49.9	50.0	49.7	5.0	4.8	5.1
81	CD ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
82	C ₂ H ₅	27.5	26.5	27.2	24.5	23.7	23.8	43.7	43.9	43.8	5.0	4.0	4.5
83	C ₃ H ₇	25.5	22.4	22.8	19.2	19.0	19.6	46.0	46.1	45.0	7.0	5.3	5.7
84	CH(CH ₃) ₂	21.3	21.6	19.2	16.4	16.3	14.4	41.2	41.3	39.5	6.5	6.9	6.3
85	C ₄ H ₉	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
86	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	17.1	17.0	16.4	10.9	10.9	10.2	41.2	41.9	40.0	5.7	5.6	5.7
87	C(CH ₃) ₃	12.7	12.9	11.6	6.3	6.5	5.1	38.2	38.4	36.9	6.4	6.7	6.4
88	CH(CH ₃)CH(CH ₃) ₂	14.6	10.0	12.0	4.8	.0	4.1	42.4	37.6	40.1	7.1	12.2	6.9
89	C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	9.6	9.9	9.5	.0	-9	1.6	40.1	39.3	37.6	5.2	5.5	7.6
90	CH ₂ CH=CH ₂	39.8	39.5	40.6	37.2	36.1	38.4	31.2	30.7	33.6	2.0	.6	2.0
91	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₃	27.3	29.2	35.7	20.4	24.0	30.2	32.5	29.2	34.7	.0	3.1	3.3
92	CH(CH ₃)CH=CH ₂	32.8	33.0	33.3	28.6	28.7	29.0	29.2	29.1	30.1	4.1	4.3	3.1
93	C(CH ₃) ₂ CH=CH ₂	27.6	27.7	25.4	21.1	21.2	18.8	26.8	26.7	24.8	8.0	8.2	7.8
94	CH ₂ CCH	83.3	82.9	82.8	82.8	81.2	80.9	34.5	35.2	36.8	5.6	4.6	4.0
95	CH ₂ CL	22.3	22.3	33.5	20.4	20.4	31.6	41.9	41.9	53.2	-2.0	-2.0	-2.0
96	CH ₂ BR	38.5	38.5	51.3	34.9	34.9	47.7	43.4	43.4	56.2	-3.4	-3.4	-3.4
97	CH ₂ OCH ₃	-	-	-	-	-	-	38.3	38.6	39.4	-	-	3.5
98	CH ₂ C(O)H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
99	CH ₂ CN	56.1	56.2	59.8	54.6	54.8	58.4	35.9	36.0	41.0	.0	.0	.0
100	CH ₂ C ₆ H ₅	49.4	49.8	53.2	44.8	44.8	48.6	33.2	32.8	36.8	.7	1.1	1.1
101	CH ₂ (2-CH ₃ -C ₆ H ₄)	42.1	42.1	46.4	36.2	31.8	39.9	27.4	27.4	35.4	.0	.0	3.4
102	CH ₂ (3-CH ₃ -C ₆ H ₄)	42.5	39.9	48.0	36.3	36.3	41.3	32.1	32.3	37.4	.0	2.2	.0

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
103	CH ₂ (4-CH ₃ -C ₆ H ₄)	36.3	36.3	47.1	29.0	29.0	40.2	24.8	24.8	36.4	.0	.0	.0
104	CH ₂ (1-C ₁₀ H ₇)	62.9	62.9	68.4	60.3	56.6	61.8	28.8	29.0	34.2	.0	.0	.0
105	CH ₂ (2-C ₁₀ H ₇)	54.6	54.6	69.2	47.2	47.2	61.8	19.9	19.9	34.5	-4.8	-4.8	-4.8
106	2-CH ₂ -C ₅ H ₄ N	50.8	50.8	66.0	45.0	45.0	60.2	30.0	30.3	38.3	-4.4	-4.4	3.3
107	3-CH ₂ -C ₅ H ₄ N	53.6	53.6	68.8	47.7	47.7	62.9	32.2	29.9	37.9	-4.4	-4.4	.0
108	4-CH ₂ -C ₅ H ₄ N	-	-	-	-	-	-	32.9	26.1	37.6	-	-	.0
109	CHCL ₂	13.4	13.4	23.2	12.1	12.1	21.9	34.6	34.6	44.4	-1.7	-1.7	-1.7
110	CHBR ₂	38.2	36.6	49.8	32.3	31.9	43.9	34.4	34.4	46.4	-3.9	-5.8	-2.3
111	CHFNO ₂	-	-	-	-	-	-	52.5	53.0	47.7	-	-	11.3
112	CH(NO ₂) ₂	38.7	39.3	38.6	33.3	33.6	33.5	49.4	49.9	46.7	4.7	5.4	7.3
113	CH(C ₆ H ₅) ₂	-	-	-	-	-	-	24.5	19.1	31.5	-	-	-3.6
114	CF ₃	-116.8	-120.0	-119.6	-119.9	-121.0	-121.2	35.7	29.9	29.5	16.5	11.8	8.5
115	CCL ₃	16.0	16.3	14.8	15.2	15.2	13.9	38.7	40.0	36.8	7.4	7.9	7.4
116	CBR ₃	43.4	43.4	56.3	37.8	37.8	50.7	30.3	30.3	40.7	-7.6	-7.6	-4.2
117	CF ₂ NF ₂	-62.0	-62.1	-61.6	-65.0	-65.1	-64.6	-	-	-	4.4	4.3	-
118	CF ₂ NO ₂	-53.7	-53.1	-53.8	-56.5	-56.3	-56.3	45.9	46.4	43.2	4.7	5.4	7.4
119	CF(NF ₂) ₂	-4.7	-4.8	-6.0	-9.1	-9.2	-10.4	-	-	-	7.1	7.0	-
120	CFCLNO ₂	-	-	-	-	-	-	45.7	46.3	43.2	-	-	7.0
121	CFBRNO ₂	-	-	-	-	-	-	43.4	44.0	41.7	-	-	5.2
122	CFINO ₂	-	-	-	-	-	-	40.5	41.0	37.9	-	-	7.1
123	CF(NO ₂) ₂	.4	1.0	1.5	-9.8	-9.6	-8.4	55.1	55.7	53.7	2.1	2.8	4.8
124	CCL ₂ NO ₂	-	-	-	-	-	-	39.0	39.6	37.2	-	-	5.3
125	CCL(NF ₂) ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
126	CCL(NO ₂) ₂	38.3	38.9	38.4	34.4	34.7	34.9	49.2	49.7	46.8	4.0	4.7	6.7
127	CBR(NO ₂) ₂	48.2	48.8	47.7	42.5	42.8	42.3	48.5	49.1	45.4	5.6	6.3	8.3
128	CI(NO ₂) ₂	-	-	-	-	-	-	46.3	46.8	44.7	-	-	4.4
129	C(NF ₂) ₃	37.2	37.1	36.9	31.4	31.3	31.0	-	-	-	5.5	5.4	-
130	C(NO ₂) ₃	55.7	56.1	53.5	50.9	51.0	49.0	56.5	56.9	51.8	8.8	9.3	11.5
131	C(X)H	-	-	-	-	-	-	38.5	43.9	42.9	-	-	.0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
132	C(O)CH3	-6.0	-5.0	-4.9	-7.9	-7.0	-6.6	41.7	43.7	43.9	3.3	4.6	2.8
133	C(OCF3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
134	C(OC6H5)	26.1	25.4	26.6	23.0	22.3	23.1	42.4	42.3	43.6	5.3	4.5	3.7
135	C(C6H5)3	108.1	108.1	105.6	92.7	92.7	90.2	29.5	29.5	27.0	12.4	12.4	12.4
136	CH2CH2CCL	17.9	17.9	27.2	8.5	8.5	17.8	36.3	36.3	45.6	-4.0	-4.0	-4.0
137	CH(CH3)OH	-	-	-	-	-	-	39.7	39.5	39.0	-	-	5.3
138	CH(CH3)NO2	19.7	20.3	17.5	15.1	15.4	13.2	44.4	45.0	39.6	9.0	9.7	11.6
139	CH(CH3)C6H5	43.1	46.3	47.1	36.5	39.9	40.6	28.0	28.2	32.9	.0	4.0	.0
140	CCL2CH3	-	-	-	-	-	-	37.0	37.5	34.9	-	-	6.1
141	C(NO2)2CH3	28.6	29.2	25.9	23.2	23.5	20.8	49.5	50.0	44.2	10.4	11.1	13.0
142	CF(NO2)CH3	-	-	-	-	-	-	50.6	51.2	45.2	-	-	12.8
143	CCL(NO2)CH3	-	-	-	-	-	-	39.7	40.2	39.1	-	-	2.7
144	CBR(NO2)CH3	-	-	-	-	-	-	42.9	43.4	39.4	-	-	9.1
145	C(CH3)(CN)C6H5	-	-	-	-	-	-	11.5	11.5	26.5	-	-	-12.8
146	CF(NO2)CF(NO2)2	-	-	-	-	-	-	57.2	57.7	50.6	-	-	16.5
147	C(NO2)2CF(NO2)2	15.3	15.9	12.6	8.7	8.9	6.3	55.0	55.5	49.7	11.2	11.9	13.9
148	C(NO2)2C(NO2)3	73.5	74.1	71.3	65.5	65.7	63.6	55.5	56.0	50.8	9.9	10.6	12.6
149	CH(C2H5)NO2	18.6	19.2	15.9	12.8	13.1	10.4	45.7	46.2	40.5	7.9	12.2	12.4
150	C(CH3)2OH	-	-	-	-	-	-	36.6	36.5	36.8	-	-	4.8
151	C(CH3)2CN	41.1	41.1	46.0	36.6	36.6	41.5	28.4	28.6	33.4	.0	.0	.0
152	C(CH3)2NO2	18.0	18.6	12.1	12.1	12.4	6.5	46.6	47.2	38.1	17.2	17.9	19.8
153	CCL2C2H5	-	-	-	-	-	-	38.0	38.6	36.2	-	-	5.7
154	C(NO2)2C2H5	23.2	23.8	21.2	16.5	16.8	14.8	48.7	49.2	44.1	8.9	9.6	11.6
155	CH(NO2)C3H7	13.7	14.3	10.8	6.6	6.9	4.0	45.8	46.3	40.4	10.1	10.8	12.8
156	C(NO2)2C3H7	-	-	-	-	-	-	49.9	50.5	43.6	-	-	15.4
157	CH=CH2	59.6	59.7	57.9	57.8	58.0	56.1	51.5	51.3	49.2	5.9	5.9	5.9
158	C(CH3)=CH2	54.4	54.5	43.5	51.3	51.4	40.4	48.8	48.8	38.2	13.9	14.1	13.8
159	C(CF3)=CF2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
160	C6H5	75.7	78.7	83.0	71.8	74.3	79.1	55.8	56.0	60.3	1.7	4.4	3.0

Продолжение таблицы I

166

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
161	2-CL-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
162	3-CL-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
163	4-CL-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
164	2-NO2-C6H4	69.5	70.3	76.8	64.6	65.1	72.2	-	-	-	-6.8	-5.8	-
165	3-NO2-C6H4	64.4	71.5	74.6	59.2	66.3	68.8	-	-	-	-7.0	.0	-
166	4-NO2-C6H4	70.8	70.9	69.7	65.5	61.9	64.8	-	-	-	.0	.0	-
167	2-CH3-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
168	3-CH3-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
169	4-CH3-C6H4	64.9	59.2	63.1	58.2	54.2	59.0	31.6	33.2	49.7	7.2	.0	-8.8
170	2,5-(NO2)2-C6H3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
171	2,6-(NO2)2-C6H3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
172	3,5-(NO2)2-C6H3	77.5	77.7	80.8	71.9	72.1	77.0	-	-	-	.0	.0	-
173	2-CH3-5-NO2-C6H3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
174	3-CH3-5-NO2-C6H3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
175	4-CL-3,5-(NO2)2-C6H2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
176	4-NH2-3,5-(NO2)2-C6H2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
177	4-CH3-3,5-(NO2)2-C6H2	51.6	52.1	60.2	45.1	45.3	54.1	-	-	-	-9.9	-9.2	-
178	1-C10H7	66.6	67.6	75.8	61.4	62.3	71.1	-	-	-	-4.3	-3.3	-
179	2-C10H7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
180	9-ANTHRYL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
181	9-PHENANTHRYL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
182	CH2F	-10.8	-7.6	-13.2	-10.4	-9.3	-14.3	47.6	53.4	48.6	-2.6	2.1	5.4
183	CH2I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
184	CHF2	-	-	-	-	-	-	43.3	42.9	40.0	-	-	7.3
185	CN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
186	CHFCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
187	CHFBR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
188	CHF I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
189	C6H11	-	-	-	-	-	-	39.9	39.7	39.3	-	-	5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
190	H	51.6	51.6	51.6	52.1	52.1	52.1	51.6	51.6	51.6	.0	.0	.0
191	UF5	-461.5	-461.5	-460.0	-460.6	-460.6	-459.1	-	-	-	8.6	8.6	-
192	OCH(CH3)C2H5	-10.8	-10.0	-12.3	-17.2	-16.6	-18.7	-	-	-	8.1	8.7	-
193	OC(CH3)=CH2	1.1	1.3	1.9	-2.0	-1.9	-1.2	-	-	-	4.1	4.3	-
194	OC(CF3)3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
195	OCOCF3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
196	NNCH2CH(CH3)2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
197	NNCH2C6H5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
198	NNC6H5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
199	SC(CH3)3	-5.8	-6.0	-7.1	-14.5	-12.5	-13.4	28.3	28.1	29.5	7.2	7.0	3.5
200	ZNC2H5	39.1	42.2	45.7	34.6	37.4	41.1	-	-	-	.0	.0	-
201	HGC3H7	39.3	41.0	40.9	37.6	34.7	34.4	-	-	-	4.5	4.0	-
202	HGC4H9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
203	HGC6H5	91.6	86.6	85.1	88.2	85.7	80.0	-	-	-	7.4	2.5	-
204	BH3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
205	PF3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
206	GE(CH3)3	31.1	30.1	32.7	26.1	22.8	26.4	-	-	-	3.8	3.0	-
207	AS(CH3)2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
208	AS(CF3)2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
209	SN(C2H5)3	31.0	31.8	35.6	20.5	18.3	24.0	-	-	-	.0	.9	-
210	C2D5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
211	CH2CH(CH3)2	-	-	-	-	-	-	47.7	47.2	45.1	-	-	6.5
212	CH2CH=CHCH=CH2	50.7	50.9	50.1	46.6	46.7	46.0	27.9	27.8	27.6	5.6	5.8	5.4
213	CH(CH=CH2)2	-	-	-	-	-	-	24.7	24.6	26.0	-	-	3.0
214	CH2COCCH3	72.0	72.2	71.7	69.3	69.4	68.9	34.6	34.8	35.2	5.1	5.3	4.7
215	C(CH3)2OCH	-	-	-	-	-	-	28.2	28.1	31.3	-	-	1.9
216	CH2NH2	32.5	32.5	33.4	29.5	29.5	30.4	35.3	35.4	36.4	4.0	4.0	3.8
217	CH2COCH3	-5.8	-5.8	-6.0	-9.5	-9.5	-9.7	41.5	41.5	41.3	10.0	10.0	10.0
218	CH2(2-F-C6H4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
219	CH ₂ (3-F-C ₆ H ₄)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
220	CH ₂ (4-F-C ₆ H ₄)	-5.9	-5.9	9.6	-10.8	-10.8	4.7	24.2	24.2	39.7	-4.4	-4.4	-4.4	
221	CH ₂ /2,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ /	35.4	35.5	40.3	28.2	28.3	33.1	31.1	31.0	36.3	.5	.6	.3	
222	CH ₂ /2,6-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ /	35.5	35.7	40.3	28.4	28.5	33.1	30.0	29.9	35.0	.5	.7	.3	
223	CH ₂ /3,5-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃ /	35.8	35.9	40.7	28.3	28.4	33.2	32.1	32.0	37.3	.5	.6	.3	
224	CH ₂ C ₆ F ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
225	CH ₂ (9-ANTHRYL)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
226	CHCLCH=CH ₂	-	-	-	-	-	-	-	32.5	32.4	27.3	-	-	11.3
227	CH(OH)CH=CH ₂	-	-	-	-	-	-	-	27.1	27.0	25.6	-	-	6.8
228	CHCLCF ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
229	CF ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
230	C(NO ₂) ₂ SCH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
231	C(NO ₂) ₂ SC ₆ H ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
232	C(NO ₂) ₂ S /2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ /	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
233	CHO	8.6	7.9	7.1	8.6	7.4	6.8	48.1	46.3	45.9	5.5	5.1	6.5	
234	COCH ₂ C ₆ H ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
235	CH ₂ CH ₂ CN	58.4	58.6	57.1	55.9	56.0	54.5	43.4	43.3	42.4	5.9	6.1	5.7	
236	CH(CH ₃)CN	50.9	50.9	56.5	47.9	47.9	53.5	36.5	36.5	39.7	.0	.0	2.1	
237	CH(CH ₃)(4-CH ₃ -C ₆ H ₄)	40.7	40.9	52.5	33.2	33.3	44.9	19.2	19.1	31.2	-8.2	-8.1	-8.4	
238	C(CH ₃)(NO ₂)SCH ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
239	C(CH ₃)(NO ₂)SC ₆ H ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
240	C(CH ₃)(NO ₂)S /2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ /	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
241	CH(CH ₃)CH ₂ CN	56.6	56.8	55.2	52.5	52.6	51.0	40.6	40.5	39.4	6.1	6.2	5.9	
242	C(CH ₃) ₂ NH ₂	-	-	-	-	-	-	-	37.6	37.4	34.8	-	-	7.9
243	C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	35.6	35.6	40.1	27.4	27.4	32.0	24.7	22.5	29.3	.0	.0	.0	
244	CIS-CH=CHCH ₃	43.5	46.8	49.3	40.1	43.5	46.0	35.4	38.4	41.3	.0	2.8	.0	
245	TRANS-CH=CHCH ₃	50.6	50.8	49.7	47.6	47.7	46.7	42.6	42.6	41.9	5.5	5.7	5.4	
246	OCL=CHCL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
247	OCL=CCL ₂	44.8	44.8	60.6	44.2	44.2	60.0	-	-	-	.3	.3	-	

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
248	3-BR-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
249	4-BR-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	4-I-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
251	2-OH-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
252	3-OH-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
253	2-NH2-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
254	3-NH2-C6H4	58.8	88.1	72.4	54.0	82.9	67.9	-	-	-	-18.3	13.8	-
255	4-NH2-C6H4	59.2	65.7	68.4	54.4	60.8	63.9	-	-	-	-10.1	.0	-
256	2-C6H5-C6H4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
257	C6F5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
258	GA(C2H5)2	12.8	11.6	12.4	4.9	3.4	6.6	-	-	-	.0	3.4	-
259	OC7H15	-24.7	-21.3	-27.4	-35.3	-31.6	-35.8	-	-	-	6.8	10.7	-
260	OCH(CH3)C5H11	-23.6	-20.2	-26.8	-34.1	-30.4	-35.1	-	-	-	7.7	11.6	-
261	1-PIPERIDYL	29.7	30.3	31.1	24.1	24.3	25.8	-	-	-	1.5	2.2	-
262	4-MORPHOLINYL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
263	PÉRYHYDRO-1,3,5- -TRIAZIN-1-YL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
264	C5H11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
265	P(C2H5)2	15.8	16.9	13.6	7.6	8.0	5.2	-	-	-	7.0	8.0	-
266	SB(C2H5)2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
267	CH2N(CH3)2	-	-	-	-	-	-	34.3	34.4	35.2	-	-	4.1
s_0		.007	.007	.013	.006	.006	.019	.038	.040	.064	.072	.090	.132
s_0		.35	.35	.63	.36	.34	.96	.62	.69	1.07	.38	.41	.55
NE		262	263	342	270	261	407	181	185	227	255	267	172
NRN		120	116	122	119	116	132	89	88	105	119	117	86
Δs_0^{\ddagger}		-	-	9.80	-	-	9.80	-	-	9.80	-	-	-
const													

Таблица 2

Экспериментальные данные для гомолизирующихся соединений R_1R_j , не приведенные в работе⁴

i и j соответствуют нумерации В из табл. I.

n -- статистический фактор.

T_1 и T_2 -- значения нижних и верхних пределов для охваченных экспериментом температур в К

$\lg A$ и E -- активационные параметры (A в сек⁻¹) и ккал/моль, соответственно.

ΔH_{f0}° и ΔH_{f298}° -- энтальпии образования исходных соединений R_1R_j при 0°К и 298,15 К, ккал/моль.

I_{ij} -- энергия взаимодействия между R_1 и R_j в соединении R_1R_j (см. I, 4--7); ккал/моль.

В графе примечаний приводится вспомогательный двухсимвольный признак и указание на экспериментальный метод определения кинетических параметров, используя следующие сокращения: СТ -- исследование в статических условиях, С -- струевой, Т -- толуольный, А -- анилиновый (разновидность толуольного), У -- метод ударных волн, БСР -- исследование в бесстеночном реакторе, ПОНД -- пиролиз при очень низком давлении, ЛИТ -- анализ литературных экспериментальных данных

№ пп	i	j	n	T_1	T_2	$\lg A$	E	Источник		ΔH_{f0}°	ΔH_{f298}°	Источник		I_{ij}	Примечания
								$\lg A$	и E			ΔH_{f298}°	(и ΔH_{f0}°)		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
I/	90	190	3	953	1143	13.4	78	(10, С.39)		8.5	4.9	(9)	0.00	AB	

Продолжение таблицы 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
2/	243	80	3	865	935	13.48	59.5	(10,С.402)	4.6	-5.4	(195)	9.57	AB	
3/	237	80	2	865	935	13.3	60	(10,С.403)	16.4	6.9	(198)	10.87	AB	
4/	220	190	3	1077	1098	13.3	78	(10,С.409)	-30.1	-34.5	(199)	0.00	AB	
5/	134	80	1	980	1110	15.71	77.6	(10,С.417)	-16.6	-22	(200)	16.75	AA	
6/	134	80	1	980	1110	15.71	77.6	(10,С.417)	-15.4	-20.8	(195)	-	BA	
7/	100	132	1	900	900	16	68.2	(10,С.418)	-29.7	-36.4	(201)	14.62	AA	
8/	134	160	2	1075	1150	16.2	87.5	(10,С.419)	19.2	12.3	(200)	-	AA	
9/	18	1	1	363	403	15.39	32.3	(10,С.557)	4.3	2.5	(9)	-	AA	
10/	18	1	1	363	383	14.96	31.75	(10,С.557)	4.3	2.5	(9)	-	AB	
11/	80	3	1	977	1080	13.3	67.5	(10,С.493)	-5.3	-8.9	(202)	17.81	AB	
12/	80	3	1	977	1080	13.3	67.5	(10,С.493)	-5	-8.6	(218)	-	BB	
13/	201	83	2	605	677	15.5	47.1	(10,С.521)	22.1	12.4	(203)	-	AA	
14/	201	83	2	605	677	15.5	47.1	(10,С.521)	16.4	6.7	(204)	-	BA	
15/	69	84	2	502	714	16.2	40.4	(10,С.523)	20	10.4	(203)	-	AA	
16/	69	84	2	513	573	16.4	40.7	(10,С.523)	20	10.4	(203)	-	AA	
17/	69	84	2	502	714	16.2	40.4	(10,С.523)	19	9.4	(204)	-	BA	
18/	69	84	2	513	573	16.4	40.7	(10,С.523)	19	9.4	(204)	-	BA	
19/	203	160	2	896	960	16	68	(10,С.525)	101.2	93.8	(204)	-	AA	
20/	203	160	2	896	960	16	68	(10,С.525)	97.1	90.7	(205)	-	BA	
21/	62	80	4	932	990	15.4	78.8	(10,С.543)	-17.3	-26	(206)	-	AA	
22/	62	80	4	932	990	15.4	78.8	(10,С.543)	-60.1	-68.8	(207,208)	-	BA	
23/	17	2	1	373	403	12.36	27	(10,С.556)	4.3	3	(9)	-	AB	
24/	80	190	4	1850	2500	15.1	104	(11)	-15.9	-17.8	(196)	0.00	AA Y	
25/	80	190	4	1293	1388	16.35	107	(12)	-15.9	-17.8	(196)	0.00	AA Y	
26/	100	190	3	920	970	15.96	88.9	(13)	17.5	12	(9)	0.00	AA CT	
27/	100	190	3	1100	1800	16.9	90.8	(14)	17.5	12	(9)	0.00	AA Y	
28/	139	190	2	1250	1600	17.1	81.3	(15)	13.9	7.1	(9)	0.00	AA Y	
29/	160	190	6	1400	1900	15.2	102	(16)	24	19.8	(9)	0.00	AA Y	
30/	14	190	3	2200	2600	12.82	98	(17)	-9.4	-11	(9)	0.00	AA Y	
31/	14	190	3	2200	3300	15.74	107.8	(18)	-9.4	-11	(9)	0.00	AA Y	

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
32/ 80	80	1	1000	1500	16.9		89.5	(19)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
33/ 80	80	1	813	833	16.6		88	(20)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА СТ
34/ 80	80	1	840	913	16.72		88.85	(21)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА СТ
35/ 80	80	1	1330	2500	16.31		87.9	(22)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
36/ 80	80	1	1330	2500	16.85		90.1	(22)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
37/ 80	80	1	750	1500	16.38		87.45	(23)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА ЛИТ
38/ 80	80	1	840	840	16.37		88	(24)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА СТ
39/ 80	80	1	840	913	16.8		89.1	(21)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА СТ
40/ 80	80	1	1240	1500	15.45		84.24	(25)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
41/ 80	80	1	1045	1172	15.6		84.9	(26)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
42/ 80	80	1	1007	1241	15		82.1	(26)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
43/ 80	80	1	1000	1105	15.7		83.7	(26)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
44/ 80	80	1	1034	1126	16.5		88.1	(26)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
45/ 80	80	1	1000	1241	17.2		91	(26)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА У
46/ 80	80	1	841	913	16.52		87.9	(27)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА СТ
47/ 80	80	1	823	913	16.63		88.4	(27)	-16.3	-20	(196)	15.52	АА СТ
48/ 82	80	2	783	833	17.3		83.7	(28)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА СТ
49/ 82	80	2	973	1123	14.78		75	(29)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА СТ
50/ 82	80	2	1100	1298	14.24		71.7	(30)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА СТ
51/ 82	80	2	748	793	16.7		84.9	(31)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА СТ
52/ 82	80	2	1048	1123	17.44		77.91	(32)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА СТ
53/ 82	80	2	1215	1454	16.83		90.2	(33)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА У
54/ 82	80	2	1215	1454	16.4		87.5	(33)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА У
55/ 82	80	2	1050	1250	15.51		82.9	(33)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА У
56/ 82	80	2	1300	1600	13.6		67.9	(34)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА У
57/ 82	80	2	1400	2300	17.17		86.5	(35)	-19.7	-25	(196)	12.41	АА У
58/ 83	80	2	1290	1610	13.95		71.9	(36)	-23.6	-30	(196)	13.00	АА У
59/ 84	80	3	770	855	16.8		81.7	(37)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АА СТ
60/ 84	80	3	1090	1280	17.6		84.9	(38)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АА ПОНД
61/ 84	80	3	1090	1280	16.5		81.3	(38)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АА ПОНД

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
62/	84	80	3	1090	1280	16.9	82.8	(38)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АА ПОНД
63/	84	80	3	1090	1280	16.8	82.6	(38)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АА ПОНД
64/	84	80	3	970	1031	15.92	85.42	(39)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АА БСР
65/	84	80	3	1300	1600	12.8	60.8	(34)	-25.2	-32.1	(196)	10.52	АВ У
66/	87	80	4	1050	1300	15.7	76	(40)	-31.8	-40.1	(197)	9.30	АА С
67/	87	80	4	1050	1300	16.52	80.6	(40)	-31.8	-40.1	(197)	9.30	АА У
68/	87	80	4	703	743	17.6	84	(41)	-31.8	-40.1	(197)	9.30	АА С
69/	87	80	4	1000	1260	17.3	80.4	(42)	-31.8	-40.1	(197)	9.30	АА ПОНД
70/	87	80	4	1070	1240	16.5	78	(43)	-31.8	-40.1	(197)	9.30	АА У
71/	87	80	4	1140	1300	17.23	84	(44)	-31.8	-40.1	(197)	9.30	АА У
72/	88	80	4	667	770	17	74.8	(45)	-32.7	-42.5	(9)	11.15	АА СТ
73/	90	80	1	829	1040	15.5	72	(46)	5	0	(9)	12.73	АА С
74/	91	80	1	671	722	16.6	71	(47)	-2.3	-8.7	(9)	13.24	АА СТ
75/	226	80	1	776	835	16.7	71.5	(48)	-	-		10.17	АА СТ
76/	226	80	1	776	835	17.8	76	(48)	-	-		10.17	АА СТ
77/	227	80	1	780	830	16.26	69.2	(49)	-	-		9.34	АА СТ
78/	94	80	1	1052	1152	15.5	74.2	(50)	42.7	39.5	(9)	12.57	АА ПОНД
79/	94	80	1	652	731	17.2	74.8	(51)	42.7	39.5	(9)	12.57	АА СТ
80/	99	80	1	789	850	15.5	78.7	(52)	15.7	12.4	(209)	11.15	АА СТ
81/	99	80	1	789	850	15.5	78.7	(52)	14.5	11.2	(210)	-	ВА СТ
82/	100	80	1	910	1089	14.7	70.1	(53)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА Т
83/	100	80	1	990	1190	15.85	74.4	(54)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА ПОНД
84/	100	80	1	1099	1227	15	71.9	(55)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА ПОНД
85/	100	80	1	1053	1234	15.3	72.7	(56)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА ПОНД
86/	100	80	1	770	820	14.4	70	(57)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА СТ
87/	100	80	1	873	998	15.7	74.49	(58)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА СТ
88/	100	80	1	876	1000	14.79	70.76	(58)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА А
89/	100	80	1	873	1000	15.1	72	(58)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА СТ:А
90/	101	80	1	1050	1200	15	70.7	(59)	8.1	0.3	(9)	13.04	АА ПОНД
91/	102	80	1	1050	1200	15	71.6	(59)	7.6	-0.5	(9)	13.04	АА ПОНД

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
92/	103	80	1	1050	1200	15	71.5	(59)	7.2	-0.8	(9)	13.04	AA ПОНД
93/	221	80	1	1070	1200	15	70.2	(59)	1.3	-7.8	(211)	13.04	AA ПОНД
94/	222	80	1	1050	1180	15	69	(59)	2.6	-6.5	(211)	13.04	AA ПОНД
95/	223	80	1	1070	1200	15	71.2	(59)	0.7	-8.7	(211)	13.04	AA ПОНД
96/	104	80	1	980	1150	15.6	71	(54)	31.2	23.1	(195)	13.00	AA ПОНД
97/	104	80	1	980	1150	15.6	71.5	(54)	31.2	23.1	(195)	13.00	AA ПОНД
98/	106	80	1	1125	1223	15	73.4	(55)	-	-		13.00	AA ПОНД
99/	107	80	1	1099	1196	15	71.7	(55)	-	-		13.00	AA ПОНД
100/	108	80	1	1125	1223	15	72.4	(55)	-	-		13.00	AA ПОНД
101/	212	80	1	685	759	15.92	66.39	(60)	19.6	13.6	(60)	12.81	AA СТ
102/	213	80	1	653	685	15.36	65	(61)	-	-		10.87	AA СТ
103/	214	80	1	988	1234	16	72.6	(62)	35.5	30.8	(9)	13.63	AA ПОНД
104/	233	80	1	768	813	16.95	81.5	(63)	-37.2	-39.7	(9)	16.75	AA СТ
105/	233	80	1	768	813	16.59	79.7	(63)	-37.2	-39.7	(9)	16.75	AA СТ
106/	233	80	1	751	793	16	81.7	(64)	-37.2	-39.7	(9)	16.75	AA СТ
107/	233	80	1	800	1225	15.85	81.775	(65)	-37.2	-39.7	(9)	16.75	AA С
108/	233	80	1	770	1600	16.08	81.7	(66)	-37.2	-39.7	(9)	16.75	AA СТ
109/	233	80	1	1350	1650	15.7	79.1	(66)	-37.2	-39.7	(9)	16.75	AA СТ
110/	233	80	1	768	813	16.95	81.5	(63)	-38.7	-41.2	(9)	-	BA СТ
111/	233	80	1	768	813	16.59	79.7	(63)	-38.7	-41.2	(9)	-	BA СТ
112/	233	80	1	751	793	16	81.7	(64)	-38.7	-41.2	(9)	-	BA СТ
113/	233	80	1	800	1225	15.85	81.775	(65)	-38.7	-41.2	(9)	-	BA С
114/	233	80	1	770	1600	16.08	81.7	(66)	-38.7	-41.2	(9)	-	BA СТ
115/	233	80	1	1350	1650	15.7	79.1	(66)	-38.7	-41.2	(9)	-	BA СТ
116/	132	80	2	1335	1650	16.43	81.7	(66)	-47.7	-51.7	(9)	16.75	AA СТ
117/	235	80	1	1090	1250	16.2	82.3	(67)	12	7.5	(212)	13.32	AA ПОНД
118/	235	80	1	1090	1250	16.2	82.3	(67)	12.6	8.1	(195)	-	BA ПОНД
119/	139	80	2	971	1151	15.8	71.3	(56)	9.25	0.94	(9)	10.87	AA ПОНД
120/	236	80	2	1074	1253	15.7	79	(68)	10.5	5.6	(212)	9.73	AA ПОНД
121/	236	80	2	1074	1253	15.7	79	(68)	10.9	6.1	(195)	-	BA ПОНД

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
122/	241	80	2	1011	1125	16.5	81.5	(67)	11.1	5	(195,213)	1.07	АА ПОНД
123/	151	80	3	1023	1254	15.9	74.9	(69)	5.6	-0.8	(214)	8.79	АА ПОНД
124/	215	80	3	930	1182	15.8	70.8	(70)	-	-		9.38	АА ПОНД
125/	243	80	3	899	899	15.2	66.6	(71)	4.6	-5.4	(195)	9.57	АА СТ
126/	243	80	3	929	1157	15.9	69.1	(56)	4.6	-5.4	(195)	9.57	АА ПОНД
127/	244	80	2	1132	1298	16	80.1	(72)	3.5	-1.7	(9)	11.27	АА У
128/	244	80	2	1132	1298	15.6	78.8	(72)	3.5	-1.7	(9)	11.27	АА У
129/	245	80	2	1181	1323	16.6	86	(72)	2.2	-2.7	(9)	10.24	АА У
130/	245	80	2	1181	1323	16.3	83.5	(72)	2.2	-2.7	(9)	10.24	АА У
131/	82	82	1	1100	1270	16.8	82.5	(38)	-23.6	-30	(196)	9.92	АА ПОНД
132/	82	82	1	1100	1270	15.6	78.6	(38)	-23.6	-30	(196)	9.92	АА ПОНД
133/	82	82	1	1100	1270	16.4	80.9	(38)	-23.6	-30	(196)	9.92	АА ПОНД
134/	82	82	1	1100	1270	16.5	82.4	(38)	-23.6	-30	(196)	9.92	АА ПОНД
135/	82	82	1	693	803	15.5	79.1	(73)	-23.6	-30	(196)	9.92	АА ЛИТ
136/	90	82	1	1006	1161	16	71.3	(74)	1.1	-5	(9)	10.17	АА У
137/	99	82	1	1090	1250	15.4	76.7	(67)	12	7.5	(212)	8.88	АА ПОНД
138/	99	82	1	1090	1250	15.4	76.7	(67)	12.6	8.1	(195)	-	ВА ПОНД
139/	100	82	1	989	1195	15.3	69.6	(75)	9.8	1.9	(9)	10.43	АА ПОНД
140/	100	82	1	860	1021	15.6	71.5	(75)	9.8	1.9	(9)	10.43	АА А
141/	242	82	1	990	1181	16.5	76.5	(76)	-	-		6.99	АА У
142/	90	83	1	977	1171	15.9	70.7	(77)	-2.5	-10	(9)	10.63	АА У
143/	90	83	1	915	1153	15.9	70.8	(78)	-2.5	-10	(9)	10.63	АА ПОНД
144/	94	83	1	985	1150	15.9	72.1	(79)	35.3	29.6	(9)	10.53	АА У
145/	84	84	1	970	1250	17.9	80.2	(38)	-32.7	-42.5	(9)	7.13	АА ПОНД
146/	84	84	1	970	1250	16.4	75.6	(38)	-32.7	-42.5	(9)	7.13	АА ПОНД
147/	84	84	1	970	1250	16.4	74.6	(38)	-32.7	-42.5	(9)	7.13	АА ПОНД
148/	84	84	1	970	1250	16.4	76.5	(38)	-32.7	-42.5	(9)	7.13	АА ПОНД
149/	84	84	1	667	770	16.2	80.3	(45)	-32.7	-42.5	(9)	7.13	АА СТ
150/	87	84	1	753	1197	16.46	72.9	(43)	-37.7	-49	(9)	7.70	АА СТ
151/	99	84	1	1011	1123	15.4	73.1	(67)	11.1	5	(195,213)	7.50	АА ПОНД

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
152/	100	84	1	922	1087	15.6	67.8	(75)	4.4	-5.2	(215)	8.84	AA ПОНД
153/	94	211	1	1000	1172	16.1	72.9	(79)	-	-		10.88	AA У
154/	214	211	1	1005	1209	16.2	73.1	(79)	-	-		11.80	AA У
155/	91	86	1	970	1200	15.63	66	(80)	-	-		9.27	AA У
156/	91	86	1	970	1200	15.9	67.4	(77)	-	-		9.27	AA У
157/	94	86	1	990	1180	15.9	69.5	(79)	-	-		8.80	AA У
158/	87	87	1	860	1140	16.8	69.3	(38)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA ПОНД
159/	87	87	1	860	1140	14	58.9	(38)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA ПОНД
160/	87	87	1	860	1140	16.4	68	(38)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA ПОНД
161/	87	87	1	860	1140	16.4	67.8	(38)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA ПОНД
162/	87	87	1	985	1141	16.44	68	(81)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA У
163/	87	87	1	985	1141	16.58	68.7	(81)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA У
164/	87	87	1	985	1141	16.43	68.5	(81)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA У
165/	87	87	1	985	1141	16.44	67.3	(81)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA У
166/	87	87	1	754	925	10.7	42.4	(82)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA БСР
167/	87	87	1	713	815	17.08	70.6	(83)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA СТ
168/	87	87	1	713	1141	16.78	69.4	(83)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA СТ;У
169/	87	87	1	758	917	16.5	70.9	(84)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA С
170/	87	87	1	1000	1200	17.4	72.1	(84)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA У
171/	87	87	1	673	815	17.02	70.4	(85)	-41.2	-54	(9)	9.70	AA СТ
172/	100	87	1	918	1064	15.5	64.3	(75)	-	-		7.81	AA ПОНД
173/	90	90	1	300	950	16.3	58	(86)	25.7	20	(195)	10.51	AA ПОНД
174/	90	90	1	300	950	15.65	56.6	(86)	25.7	20	(195)	10.51	AA ПОНД
175/	100	94	1	850	1150	14.6	60.3	(87)	-	-		10.75	AA ПОНД
176/	100	100	1	633	733	14.8	60.4	(88)	41.7	32.4	(216)	11.03	AA СТ
177/	216	100	1	960	1245	14.7	63.9	(89)	-	-		9.23	AA ПОНД
178/	114	182	1	1170	1410	16.9	92.3	(90)	-217.3	-220	(217)	-6.41	AA У
179/	184	184	1	1310	1450	17.4	91.4	(91)	-	-		-0.04	AA У
180/	114	184	1	1276	1442	16.6	93.5	(92)	-	-		-10.28	AA У
181/	233	114	1	733	793	17	83	(93)	-	-		-1.87	AA СТ

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
182/	233	114	1	744	792	16.63	80	(94)	-	-		-1.87	AA CT
183/	160	114	1	720	859	17.9	98.7	(95)	-137.2	-141.9	(219)	-7.91	AA CT
184/	115	115	1	611	676	17.75	68	(96)	-30.2	-32.1	(207)	13.88	AA CT
185/	115	115	1	611	676	17.75	68	(96)	-31.9	-33.8	(195)	-	BA CT
186/	115	115	1	611	676	17.75	68	(96)	-34.1	-36	(220)	-	BA CT
187/	132	132	1	648	690	16.5	67.7	(97)	-74.5	-78.4	(195,221)	21.88	AA CT
188/	132	132	1	822	905	15.8	66.8	(98)	-74.5	-78.4	(195,221)	21.88	AA C
189/	80	2	1	1680	2430	13.86	91.54	(99)	-18.7	-20.6	(195)	19.62	AA Y
190/	80	2	1	1680	2430	15.52	91.54	(99)	-18.7	-20.6	(195)	19.62	AA Y
191/	80	2	1	1680	2430	13.86	91.54	(99)	-17.4	-19.3	(9)	-	BA Y
192/	80	2	1	1680	2430	15.52	91.54	(99)	-17.4	-19.3	(9)	-	BA Y
193/	247	2	4	1450	1900	14.65	80	(100)	-3.3	-3.5	(195,222)	-	AA Y
194/	110	3	3	773	923	13.08	51	(101)	10.2	4	(194)	17.81	AA T
195/	110	3	3	773	923	13.08	51	(101)	16.2	10	(194)	-	BA T
196/	217	3	1	1040	1290	16	62.5	(102)	-37.8	-43	(102)	16.29	AA ПОНД
197/	160	3	1	1030	1530	13.5	71.5	(16)	21.6	15.9	(194)	16.33	AA Y;T
198/	160	3	1	1000	1600	13.6	71.5	(103)	21.6	15.9	(194)	16.33	AA Y;T
199/	160	3	1	1018	1126	14.63	75.8	(104)	21.6	15.9	(194)	16.33	AA T
200/	160	3	1	1030	1530	13.5	71.5	(16)	27.3	21.6	(223)	-	BA CT
201/	160	3	1	1000	1600	13.6	71.5	(103)	27.3	21.6	(223)	-	BA CT
202/	160	3	1	1018	1126	14.63	75.8	(104)	27.3	21.6	(223)	-	BA CT
203/	160	3	1	1030	1530	13.5	71.5	(16)	32.9	27.2	(205)	-	BA CT
204/	160	3	1	1000	1600	13.6	71.5	(103)	32.9	27.2	(205)	-	BA CT
205/	160	3	1	1018	1126	14.63	75.8	(104)	32.9	27.2	(205)	-	BA CT
206/	160	3	1	1030	1530	13.5	71.5	(16)	30.8	25.1	(195)	-	BA CT
207/	160	3	1	1000	1600	13.6	71.5	(103)	30.8	25.1	(195)	-	BA CT
208/	160	3	1	1018	1126	14.63	75.8	(104)	30.8	25.1	(195)	-	BA CT
209/	160	3	1	1030	1530	13.5	71.5	(16)	30.4	24.7	(224)	-	BA CT
210/	160	3	1	1000	1600	13.6	71.5	(103)	30.4	24.7	(224)	-	BA CT
211/	160	3	1	1018	1126	14.63	75.8	(104)	30.4	24.7	(224)	-	BA CT

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
212/	83	4	1	853	1152	16.5	55.7	(105)	-3.4	-8.5	(225)	13.27	AA ПОНД
213/	83	4	1	856	1235	15.5	54.9	(106)	-3.4	-8.5	(225)	13.27	AA ПОНД
214/	83	4	1	853	1152	16.5	55.7	(105)	-2.2	-7.3	(195)	-	BA ПОНД
215/	83	4	1	856	1235	15.5	54.9	(106)	-2.2	-7.3	(195)	-	BA ПОНД
216/	114	4	1	623	723	15.89	48.8	(107)	-142.6	-144	(194)	-0.66	AA СТ
217/	114	4	1	623	723	16.72	52.8	(108)	-142.6	-144	(194)	-0.66	AA СТ
218/	114	4	1	623	723	15.89	48.8	(107)	-138	-139.4	(226)	-	BA СТ
219/	114	4	1	623	723	16.72	52.8	(108)	-138	-139.4	(226)	-	BA СТ
220/	14	14	1	999	999	13.9	55	(109)	26.2	22.8	(195)	-	AA У
221/	14	14	1	1100	1400	13.6	53	(110)	26.2	22.8	(195)	-	AA У
222/	41	14	1	865	1076	17.6	63	(111)	26.2	19.9	(9,227)	-	AA ПОНД
223/	80	14	1	1275	2400	10.84	48.15	(112)	-2	-5.5	(195)	23.17	AA У
224/	89	14	1	990	1181	15.9	78.9	(76)	-	-		14.23	AA У
225/	80	40	1	952	1257	15.1	66.7	(113)	28.2	21.6	(228)	17.81	AA ПОНД
226/	80	40	1	952	1257	15.1	66.7	(113)	27	20.4	(195)	-	BA ПОНД
227/	80	43	2	927	1219	15.1	64.7	(113)	30.9	22.8	(228)	11.70	AA ПОНД
228/	80	43	2	927	1219	15.1	64.7	(113)	28.2	20.1	(195)	-	BA ПОНД
229/	160	16	1	763	953	15.4	49	(114)	55.8	51.5	(229)	-	AA ПОНД
230/	80	17	1	673	773	14.82	57	(115)	-14.55	-17.9	(9)	24.03	AA СТ
231/	130	17	4	360	715	17.1	40	(116)	24.4	18.5	(230)	44.87	AA У ЛИТ
232/	160	17	1	728	803	15.7	67.3	(117)	20.7	15.7	(231)	22.85	AA СТ
233/	160	17	1	728	803	15.7	67.3	(117)	20	15	(230)	-	BA СТ
234/	254	17	1	703	773	17.5	72	(118)	24.5	18.6	(232,233)	-	AA СТ
235/	254	17	1	573	623	10.55	43	(119)	24.5	18.6	(232,233)	-	AA СТ
236/	255	17	1	603	643	12.36	47.9	(119)	20.1	14.2	(234,233)	-	AA СТ
237/	255	17	1	713	783	17.5	79.7	(118)	20.1	14.2	(234,233)	-	AA СТ
238/	164	17	2	623	723	12.3	48.9	(120)	26.3	20.3	(230)	-	AA СТ
239/	165	17	2	693	753	16.9	68	(118)	19.2	12.9	(230)	-	AA СТ
240/	165	17	2	693	753	16.9	68	(118)	21.4	15.1	(230)	-	BA СТ
241/	166	17	2	693	743	17.1	68.6	(118)	18.3	12	(230)	-	AA СТ

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
242/	172	17	3	653	743	17.2	67.3	(118)	34	27.4	(230)	-	AA СТ
243/	172	17	3	653	743	17.2	67.3	(118)	25.9	19.3	(230)	-	BA СТ
244/	169	17	1	653	723	16.6	65.9	(121)	13.7	7.4	(235)	-	AA СТ
245/	177	17	1	593	613	12.4	46.9	(120)	13.4	5.8	(235)	-	AA СТ
246/	80	45	2	580	657	15.19	49.9	(122)	40.3	35.5	(236)	-	AA Т
247/	80	45	2	534	657	13.9	46.3	(122)	40.3	35.5	(236)	-	AA СТ; ПИТ
248/	84	50	2	528	528	18.1	51.8	(123)	19.3	8.6	(237)	-	AA СТ
249/	84	50	2	650	850	16.6	47.9	(124)	19.3	8.6	(237)	-	AA ПОНД
250/	84	50	2	494	540	15.4	44.6	(125)	19.3	8.6	(237)	-	AA СТ
251/	84	50	2	518	573	17.33	50.5	(126)	19.3	8.6	(237)	-	AA СТ
252/	84	50	2	503	544	16.31	47.6	(126)	19.3	8.6	(237)	-	AA СТ
253/	84	50	2	494	546	14.6	42.5	(127)	19.3	8.6	(237)	-	AA СТ
254/	84	50	2	523	573	16.2	47	(128)	19.3	8.6	(237)	-	AA СТ
255/	84	50	2	528	528	18.1	51.8	(123)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
256/	84	50	2	650	850	16.6	47.9	(124)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
257/	84	50	2	494	540	15.4	44.6	(125)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
258/	84	50	2	518	573	17.33	50.5	(126)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
259/	84	50	2	503	544	16.31	47.6	(126)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
260/	84	50	2	494	546	14.6	42.5	(127)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
261/	84	50	2	523	573	16.2	47	(128)	30.2	19.5	(238)	-	BA СТ
262/	87	53	2	471	531	15.94	41.9	(126)	2.9	-10.4	(237)	-	AA СТ
263/	87	53	2	550	725	16.4	42.8	(124)	2.9	-10.4	(237)	-	AA ПОНД
264/	87	53	2	471	531	15.94	41.9	(126)	4.6	-8.7	(236)	-	BA СТ
265/	87	53	2	550	725	16.4	42.8	(124)	4.6	-8.7	(236)	-	BA ПОНД
266/	24	16	1	440	473	15.8	41.2	(129)	-13.7	-16.8	(194)	-	AA СТ
267/	24	16	1	440	473	15.8	41.2	(129)	-12.9	-16	(129)	-	BA СТ
268/	24	16	1	440	473	15.8	41.2	(129)	-12.5	-15.6	(194)	-	BA СТ
269/	24	16	1	440	473	15.8	41.2	(129)	-12.2	-15.3	(195)	-	BA СТ
270/	24	16	1	440	473	15.8	41.2	(129)	-11.8	-14.9	(194)	-	BA СТ
271/	26	16	1	435	470	16	41.8	(130)	-20	-24.2	(200)	-	AA СТ

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
272/	26	16	1	435	470	16	41.8	(130)	-20.6	-24.8	(195)	-	ВА СТ
273/	27	16	1	566	800	14.7	37.7	(131)	-24.6	-30.1	(200)	-	АА ПОНД
274/	27	16	1	566	800	16.5	40	(131)	-24.6	-30.1	(200)	-	АА ПОНД
275/	28	16	1	499	499	16.2	41	(132)	-26.2	-31.9	(239)	-	АА СТ
276/	29	16	1	590	750	16.5	41	(133)	-27.9	-34.8	(239)	-	АА ПОНД
277/	192	16	1	403	433	16.2	40.9	(134)	-29.5	-36.5	(239)	-	АА СТ
278/	30	16	1	650	770	15.8	39.3	(131)	-33.7	-41	(239)	-	АА ПОНД
279/	30	16	1	650	770	16.3	40.3	(131)	-33.7	-41	(239)	-	АА ПОНД
280/	30	16	1	393	433	16.3	40.3	(135)	-33.7	-41	(239)	-	АА СТ
281/	30	16	1	650	850	16.4	42.8	(136)	-33.7	-41	(239)	-	АА СТ
282/	31	16	1	393	423	16.3	40.3	(137)	-37.2	-45.8	(137)	-	АА СТ
283/	6	17	1	900	1200	15.3	49	(138)	-29.8	-32.2	(194)	-	АА У
284/	6	17	1	295	1200	15.1	47.7	(138)	-29.8	-32.2	(194)	-	АА У
285/	24	17	1	700	1200	16.3	41	(139)	-25.1	-28.7	(195, 240)	-	АА У
286/	26	17	1	700	1200	16.3	41	(139)	-31.9	-36.8	(195)	-	АА У
287/	28	17	1	700	1200	16.3	41	(139)	-39.3	-45.7	(195)	-	АА У
288/	18	17	2	300	500	14.93	22	(140)	5.7	2.7	(9)	-	АА ЛИТ
289/	18	17	2	200	300	14.98	22	(140)	5.7	2.7	(9)	-	АА ЛИТ
290/	41	17	1	453	513	13.7	38.9	(141)	4.6	-1.2	(241)	-	АА СТ
291/	41	17	1	453	513	13.7	38.9	(141)	5.5	-0.3	(195)	-	ВА СТ
292/	261	17	1	473	513	14.8	42.1	(141)	-3.9	-10.6	(241)	-	АА СТ
293/	259	6	1	523	633	15.85	41.5	(142)	-54.4	-66	(242)	-	АА С
294/	260	6	1	523	633	16.04	43.5	(142)	-55.3	-66.8	(242)	-	АА С
295/	24	24	1	383	413	15.5	37	(143)	-25.5	-30	(195)	-	АА СТ
296/	24	24	1	391	432	15.7	37.1	(144)	-25.5	-30	(195)	-	АА СТ
297/	24	24	1	383	413	15.5	37	(143)	-27.5	-32	(243)	-	ВА СТ
298/	24	24	1	391	432	15.7	37.1	(144)	-27.5	-32	(243)	-	ВА СТ
299/	30	30	1	403	440	15.56	37.44	(145)	-67.3	-81.6	(244, 195)	-	АА СТ
300/	30	30	1	504	527	16.48	39.04	(146)	-67.3	-81.6	(244, 195)	-	АА СТ
301/	30	30	1	413	438	15.82	37.77	(147)	-67.3	-81.6	(244, 195)	-	АА СТ

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
302/ 30	30	1	373	433	15.62	37.51	(148)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	CT		
303/ 30	30	1	373	433	15.94	38.18	(148)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	CT		
304/ 30	30	1	363	397	15.99	38.31	(148)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	CT		
305/ 30	30	1	391	413	15.14	36.37	(148)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	CT		
306/ 30	30	1	506	660	15.6	36.8	(149)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	ПОНД		
307/ 30	30	1	506	660	15.6	37.4	(149)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	ПОНД		
308/ 30	30	1	528	677	15.33	36.4	(150)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	У		
309/ 30	30	1	391	441	15.82	37.73	(151)	-67.3	-81.6 (244, 195)	-	AA	CT		
310/ 80	6	1	980	1120	15.4	80	(152)	-45.4	-47.9 (9)				25.89	AA CT
311/ 80	6	1	1600	2000	15.97	89.9	(153)	-45.4	-47.9 (9)				25.89	AA У
312/ 80	24	2	1063	1223	15.33	76.6	(154)	-40.1	-44.3 (194)				25.89	AA С
313/ 80	24	2	680	850	16.5	83	(155)	-40.1	-44.3 (194)				25.89	AA CT
314/ 80	24	2	790	850	16.6	83.7	(155)	-40.1	-44.3 (194)				25.89	AA CT
315/ 80	24	2	680	740	16.5	82	(155)	-40.1	-44.3 (194)				25.89	AA CT
316/ 80	24	2	680	1200	16	80.5	(155)	-40.1	-44.3 (194)				25.89	AA CT
317/ 80	24	2	680	1200	16.3	81.4	(155)	-40.1	-44.3 (194)				25.89	AA CT
318/ 80	193	1	1050	1260	15.8	66.3	(102)	-29	-34.1 (245)				-	AA ПОНД
319/ 82	26	2	783	823	14.3	77.5	(156)	-53.2	-59.8 (246)				20.70	AA CT
320/ 82	26	2	763	796	15.4	76.8	(157)	-53.2	-59.8 (246)				20.70	AA CT
321/ 82	26	2	763	823	15.7	81	(158)	-53.2	-59.8 (246)				20.70	AA CT
322/ 82	26	2	783	823	14.3	77.5	(156)	-53.7	-60.3 (195)				-	BA CT
323/ 82	26	2	763	796	15.4	76.8	(157)	-53.7	-60.3 (195)				-	BA CT
324/ 82	26	2	763	823	15.7	81	(158)	-53.7	-60.3 (195)				-	BA CT
325/ 100	24	1	1000	1000	14.5	65.2	(159)	-	-				22.28	AA ПОНД
326/ 82	38	1	950	1220	15.3	60.4	(159)	-18.5	-25.4 (244)				23.44	AA ПОНД
327/ 82	38	1	950	1220	15.3	60.4	(159)	-19.4	-26.3 (159)				-	BA ПОНД
328/ 90	38	1	720	983	14.6	48.5	(159)	-	-				24.75	AA ПОНД
329/ 25	1	1	496	506	14.33	43.3	(160)	-181.3	-183.4 (247)				-	AA CT
330/ 25	1	1	473	554	14.9	45	(161)	-181.3	-183.4 (247)				-	AA CT
331/ 25	1	1	496	506	14.33	43.3	(160)	-181.7	-183.8 (217)				-	BA CT

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
332/	25	1	1	473	554	14.9	45	(161)	-181.7	-183.8	(217)	-	ВА СТ
333/	87	21	1	699	699	17.34	57.9	(162)	-34.6	-41.6	(248)	9.94	АА СТ
334/	100	59	1	837	1138	14.7	56	(163)	10.6	3.8	(249)	14.41	АА ПОНД
335/	87	199	2	633	686	15.1	54.7	(164)	-52	-64.8	(250)	9.94	АА СТ
336/	87	199	2	633	686	16.3	59.3	(164)	-52	-64.8	(250)	9.94	АА СТ
337/	87	199	2	633	739	16.7	59.8	(164)	-52	-64.8	(250)	9.94	АА С
338/	87	199	2	633	686	15.1	54.7	(164)	-47.5	-60.3	(251)	-	ВА СТ
339/	87	199	2	633	686	16.3	59.3	(164)	-47.5	-60.3	(251)	-	ВА СТ
340/	87	199	2	633	739	16.7	59.8	(164)	-47.5	-60.3	(251)	-	ВА С
341/	80	60	1	946	1250	15.3	63.6	(163)	14	8.3	(249)	-	АА ПОНД
342/	80	63	2	822	1015	13.3	54	(165)	17.2	13.1	(204)	-	АВ Т
343/	82	200	2	669	762	14.3	49	(166)	19.5	13	(204)	-	АВ Т
344/	82	200	2	669	762	14.3	49	(166)	16.7	10.2	(204)	-	ВВ Т
345/	82	258	3	567	651	15.7	46.5	(167)	-3.4	-14.4	(252)	-	АВ Т
346/	82	258	3	567	651	15.7	46.5	(167)	-7	-18	(253)	-	ВВ Т
347/	80	62	4	989	1149	14.1	72	(168)	-17.3	-26	(206)	-	АА БСР
348/	80	62	4	955	1055	17.6	84.9	(169)	-17.3	-26	(206)	-	АА С
349/	80	62	4	810	980	14.3	67.6	(170)	-17.3	-26	(206)	-	АА СТ
350/	80	62	4	989	1149	14.1	72	(168)	-60.1	-68.8	(207,208)	-	ВА БСР
351/	80	62	4	955	1055	17.6	84.9	(169)	-60.1	-68.8	(207,208)	-	ВА С
352/	80	62	4	810	980	14.3	67.6	(170)	-60.1	-68.8	(207,208)	-	ВА СТ
353/	80	206	4	1078	1242	17	77	(171)	-12.5	-20.7	(254)	-	АА У
354/	80	206	4	798	818	15.37	68.9	(172)	-12.5	-20.7	(254)	-	АА СТ
355/	80	206	4	1050	1050	17.5	81	(173)	-12.5	-20.7	(254)	-	АА ПОНД
356/	80	206	4	1175	1175	16.5	80.5	(173)	-12.5	-20.7	(254)	-	АА ПОНД
357/	80	206	4	1300	1300	16.2	80	(173)	-12.5	-20.7	(254)	-	АА ПОНД
358/	80	206	4	1175	1300	16	78	(173)	-12.5	-20.7	(254)	-	АА ПОНД
359/	80	75	4	747	884	13.9	55.4	(168)	3.4	-4.1	(255)	-	АА БСР
360/	80	75	4	747	884	13.9	55.4	(168)	2.9	-4.6	(204)	-	ВА БСР
361/	80	75	4	747	884	13.9	55.4	(168)	-3.5	-11	(256)	-	ВА БСР

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
362/	80	75	4	747	884	13.9	55.4	(168)	-6.1	-13.6	(257)	-	ВА БСР
363/	82	209	4	725	833	16	59.3	(174)	6.9	-8.1	(255)	-	АА Т
364/	82	209	4	725	833	16	59.3	(174)	4.3	-10.7	(204)	-	ВА Т
365/	82	209	4	725	833	16	59.3	(174)	3	-12	(258)	-	ВА Т
366/	82	209	4	725	833	16	59.3	(174)	-1.7	-16.7	(256)	-	ВА Т
367/	80	76	4	890	1060	13.25	41.2	(175)	40.1	32.6	(204)	-	АА У
368/	80	76	4	890	1060	13.25	41.2	(175)	30.7	23.2	(257)	-	ВА У
369/	82	77	4	650	800	16.3	49	(173)	38.8	25.8	(204)	-	АА ПОНД
370/	82	77	4	650	800	18	53.6	(173)	38.8	25.8	(204)	-	АА ПОНД
371/	82	77	4	725	725	18	53.3	(173)	38.8	25.8	(204)	-	АА ПОНД
372/	82	77	4	800	800	18	53.1	(173)	38.8	25.8	(204)	-	АА ПОНД
373/	191	1	6	1100	1450	16.52	70.3	(176)	-510.8	-509.4	(9)	-	АА У
374/	265	82	3	850	1050	16	63	(173)	-21.6	-32.8	(259)	-	АА ПОНД
375/	265	82	3	850	1050	17.5	67	(173)	-21.6	-32.8	(259)	-	АА ПОНД
376/	265	82	3	850	1050	17.1	66.7	(173)	-21.6	-32.8	(259)	-	АА ПОНД
377/	265	82	3	1050	1050	16.7	66.4	(173)	-21.6	-32.8	(259)	-	АА ПОНД
378/	160	190	6	1900	2400	17.3	118.0	(260)	24	19.8	(9)	0.00	АА У
379/	100	80	1	950	1100	15.3	72.7	(261)	13.9	7.1	(9)	13.04	АА ПОНД
380/	100	216	1	950	1100	14.7	60.9	(261)	-	-		9.23	АА ПОНД
381/	100	267	1	950	1100	14.8	58.7	(261)	-	-		9.28	АА ПОНД
382/	216	216	1	920	1050	15.5	65.1	(262)	1.9	-4.1	(265)	7.73	АА ПОНД
383/	267	267	1	1050	1180	15.6	63.2	(262)	-	-		8.20	АА ПОНД
384/	157	157	1	1600	1900	16.61	93.4	(263)	29.8	26.3	(9)	13.16	АА У
385/	48	82	2	508	598	16	49.6	(264)	-	-		-	АА СТ
386/	210	81	2	1215	1454	16.83	90.2	(33)	-	-		-	АА У
387/	225	80	1	900	1100	15.6	66.3	(54)	-	-		-	АА ПОНД
388/	225	80	1	900	1100	15.6	67	(54)	-	-		-	АА ПОНД
389/	224	3	1	1000	1073	14.54	53.8	(177)	-	-		-	АВ Т
390/	257	4	1	900	978	15.9	69.2	(178)	-	-		-	АВ Т
391/	257	4	1	900	972	15.4	67	(178)	-	-		-	АВ Т

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
392/	41	41	1	720	930	17.7	54	(111)	-	-	-	AA	ПОНД
393/	114	16	1	740	950	15.6	41.5	(179)	-	-	-	AA	У
394/	257	16	1	698	943	15.3	48	(114)	-	-	-	AA	ПОНД
395/	230	17	3	599	599	16.2	30.8	(180)	-	-	-	AA	СТ
396/	231	17	3	599	599	16	31.5	(180)	-	-	-	AA	СТ
397/	232	17	3	599	599	16.2	31.2	(180)	-	-	-	AA	СТ
398/	238	17	3	599	599	18	38.2	(180)	-	-	-	AA	СТ
399/	239	17	3	599	599	17.75	38.5	(180)	-	-	-	AA	СТ
400/	240	17	3	599	599	17.55	37.5	(180)	-	-	-	AA	СТ
401/	161	17	1	673	743	17	67.3	(118)	-	-	-	AA	СТ
402/	162	17	1	693	743	17.4	70.2	(118)	-	-	-	AA	СТ
403/	163	17	1	693	763	17.4	71.7	(118)	-	-	-	AA	СТ
404/	248	17	1	703	773	17.4	71	(118)	-	-	-	AA	СТ
405/	249	17	1	703	773	17.5	72.3	(118)	-	-	-	AA	СТ
406/	250	17	1	713	773	17.5	71.6	(118)	-	-	-	AA	СТ
407/	251	17	1	663	733	12.6	52.4	(120)	-	-	-	AB	СТ
408/	252	17	1	703	773	17.4	71.2	(118)	-	-	-	AA	СТ
409/	253	17	1	603	653	16.9	63.4	(119)	-	-	-	AA	СТ
410/	253	17	1	673	743	13.5	57.5	(120)	-	-	-	AB	СТ
411/	168	17	1	673	743	16.9	68	(121)	-	-	-	AA	СТ
412/	256	17	1	663	733	16	62.9	(118)	-	-	-	AA	СТ
413/	176	17	1	673	743	12.6	49.4	(120)	-	-	-	AB	СТ
414/	82	48	2	518	581	15.1	47.2	(181)	-	-	-	AB	СТ
415/	82	48	2	700	950	16.4	49.7	(124)	-	-	-	AA	ПОНД
416/	82	48	2	700	950	15.4	47.8	(124)	-	-	-	AA	ПОНД
417/	82	48	2	546	675	14.2	44.5	(182)	-	-	-	AB	Т
418/	82	48	2	530	598	15.8	49	(183)	-	-	-	AB	СТ
419/	82	48	2	553	623	15.8	49	(128)	-	-	-	AB	СТ
420/	82	50	1	533	593	16.5	49.2	(182)	-	-	-	AB	Т
421/	196	211	2	483	533	15.6	40.6	(182)	-	-	-	AB	Т

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
422/	114	47	2	720	1050	16.2	55.2	(184)	-	-	-	-	AA ПОНД
423/	160	198	2	653	713	12.61	53.4	(185)	-	-	-	-	AB С
424/	160	198	2	642	711	16.6	66.4	(186)	-	-	-	-	AA СТ
425/	197	82	1	654	689	15.72	51	(187)	-	-	-	-	AB С
426/	195	16	1	392	445	14.26	33.8	(188)	-	-	-	-	AB СТ
427/	42	17	1	453	513	15.1	41.6	(141)	-	-	-	-	AB СТ
428/	262	17	1	483	518	13.6	38.9	(141)	-	-	-	-	AB СТ
429/	263	17	1	499	499	15.58	40.4	(189)	-	-	-	-	AB СТ
430/	31	31	1	523	633	15.8	36.4	(149)	-	-	-	-	AA ПОНД
431/	25	25	1	480	580	15.2	46.2	(161)	-	-	-	-	AB СТ
432/	194	194	1	381	422	16.2	35.5	(190)	-	-	-	-	AA СТ
433/	100	32	1	650	900	16.63	53.74	(191)	-	-	-	-	AA ПОНД
434/	207	80	3	764	858	15.82	62.8	(192)	-	-	-	-	AB Т
435/	78	80	3	690	803	15.3	55.9	(193)	-	-	-	-	AB Т
436/	266	82	3	725	850	16.2	52	(173)	-	-	-	-	AA ПОНД
437/	266	82	3	725	725	18	53.6	(173)	-	-	-	-	AA ПОНД
438/	266	82	3	775	775	17.8	56.2	(173)	-	-	-	-	AA ПОНД
439/	266	82	3	850	850	17.6	55.9	(173)	-	-	-	-	AA ПОНД

Таблица 3

Результаты обработки данных в координатах уравнения (7)

NE -- число строк, r -- коэффициент корреляции, s -- стандартное отклонение.

Исключение строк осуществлялось по критерию Стьюдента на доверительном уровне 0,99.

Выборка исходных данных	T_1	T_2	T_1/T_2	α	a	NE	r	s	$\lg A_0$
Объединенная выборка	766,6	907,8	0,84444	0,844+0,002	2,354+0,010	696	0,9985	0,23	15,10+0,06
				0,845+0,002	2,364+0,009	686*	0,9987	0,21	15,22+0,06
	700	800	0,875	0,874+0,001	1,888+0,008	696	0,9993	0,18	14,98+0,07
				0,874+0,001	1,897+0,008	686*	0,9993	0,17	15,11+0,06
Данные для области высокого давления	786,5	944,2	0,83298	0,834+0,002	2,615+0,010	498	0,9989	0,20	15,74+0,06
				0,833+0,001	2,637+0,008	479	0,9993	0,16	15,82+0,05
	700	800	0,875	0,830+0,001	2,650+0,005	360*	0,9998	0,10	15,57+0,03
				0,875+0,001	1,956+0,008	498	0,9996	0,15	15,64+0,06
				0,875+0,001	1,971+0,007	479*	0,9997	0,12	15,72+0,05

* Число строк после исключения значимо отклоняющихся по Стьуденту, при доверительном уровне 0,95.

Таблица 4

Результаты статистической обработки в координатах уравнений (10)---(14)

NRD — число разных радикалов с искомыми ΔH_R^\ddagger , $\Delta\Delta H_R^\ddagger$ или ΔS_R^\ddagger в процессе МПРА;

NRT — общее число разных радикалов, для которых определены значения ΔH_R^\ddagger ($\Delta\Delta H_R^\ddagger$, ΔS_R^\ddagger .)

Обозначения s_0 , s , NE и NRN имеют тот же смысл, что и в табл. I.

Порядковые номера вариантов I—9 соответствуют приведенным в табл. I. Вариант 10 идентичен с вар. I, однако учтены только такие строки, которые более строго относятся к области высокого давления.

Вариант	Приближение	NE	NRN	s_0	s , ккал/моль
I	2	3	4	5	6
1) NRD=86 NRT=143	ИСХОДНАЯ	595	162	0.121	5.65
	ВЫБОРКА	552	159	0.664	3.89
	0	552	159	0.071	3.40
		502	149	0.397	2.10
	1	463	141	0.029	1.38
		412	135	0.216	1.13
	2	371	129	0.015	0.73
		342	128	0.136	0.70
	3	301	121	0.009	0.44
		276	120	0.086	0.45
	4	262	120	0.007	0.35
		255	119	0.072	0.38
2) NRD=86 NRT=143	ИСХОДНАЯ	458	162	0.873	5.83
	ВЫБОРКА	583	160	0.092	4.33
	0	446	160	0.773	4.79
		536	152	0.045	2.08
	1	465	143	0.315	1.51
		440	139	0.025	1.16
	2	386	130	0.192	0.93
		350	126	0.013	0.62
	3	319	124	0.126	0.60
		287	117	0.008	0.40
	4	267	117	0.086	0.41
		263	116	0.007	0.35

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
3) NRD=86 NRT=143	ИСХ.ВЫБОРКА	595	162	0.108	5.02
		342	122	0.013	0.63
4) NRD=86 NRT=143	ИСХОДНАЯ ВЫБОРКА	595	162	0.121	5.67
	0	550	158	0.670	3.92
		550	158	0.071	3.39
		501	148	0.400	2.11
	1	426	133	0.022	1.05
		401	131	0.203	1.05
	2	372	129	0.015	0.74
		352	128	0.149	0.77
	3	327	124	0.010	0.54
		305	124	0.103	0.53
	4	270	119	0.006	0.36
		254	118	0.071	0.38
5) NRD=86 NRT=143	ИСХОДНАЯ ВЫБОРКА	458	162	0.873	5.83
	0	583	160	0.093	4.35
		446	160	0.773	4.79
		532	151	0.044	2.04
	1	445	138	0.282	1.34
		406	130	0.018	0.90
	2	381	128	0.186	0.90
		350	126	0.012	0.62
	3	323	125	0.126	0.61
		309	123	0.009	0.47
	4	279	119	0.090	0.44
		261	116	0.006	0.34
6) NRD=86 NRT=143	ИСХ.ВЫБОРКА	595	162	0.106	4.97
		407	132	0.019	0.96
7) NRD=53 NRT=117	ИСХОДНАЯ ВЫБОРКА	308	126	0.243	5.00
	0	299	123	0.665	3.49
		299	123	0.184	3.83
		275	115	0.423	1.95
	1	267	112	0.093	1.82
		251	107	0.324	1.43
	2	219	97	0.057	0.95
		208	94	0.199	0.82
	3	199	94	0.047	0.77
		189	90	0.163	0.67
	4	181	89	0.038	0.62
		172	86	0.132	0.55

Продолжение таблицы 4

I	2	3	4	5	6
8) NRD=53 NRT=117	ИСХОДНАЯ	308	126	0.815	5.11
	ВЫБОРКА	288	119	0.157	3.13
	0	288	119	0.624	3.55
		273	113	0.104	2.07
	1	243	107	0.304	1.37
		228	102	0.065	1.16
	2	206	93	0.196	0.84
		199	92	0.046	0.81
	3	195	90	0.173	0.75
		193	90	0.042	0.75
	4	191	88	0.169	0.72
		185	88	0.040	0.69
<hr/>					
9) NRD=53 NRT=117	ИСХ.ВЫБОРКА	308	126	0.252	4.56
		227	105	0.064	1.07
<hr/>					
10) NRD=69 NRT=121	ИСХОДНАЯ	442	118	0.114	5.68
	ВЫБОРКА	395	113	0.608	3.14
		395	113	0.050	2.60
		368	107	0.386	1.91
		327	102	0.022	1.11
		296	98	0.195	0.95
		265	92	0.012	0.61
		249	90	0.128	0.62
		215	88	0.006	0.36
		203	88	0.072	0.37
		181	84	0.004	0.23
		165	82	0.042	0.23

Таблица 5

Список реакций (сочетаний порядковых номеров) R_1 и R_j , согласно приведенному в табл. I, и соответствующие им числа учтенных строк при разных приближениях итерационной процедуры для I) варианта из табл. I.

№ пп	i j		Приближение														
			Исходная выборка		0		I		2		3		4				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
1/	80	190	7	7	7	7	3	3	1	1	1	1	1	1			
2/	91	190	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0			
3/	100	190	5	5	5	4	4	2	0	0	0	0	0	0			
4/	101	190	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0			
5/	102	190	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0			
6/	103	190	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2			
7/	80	80	26	26	26	26	23	23	19	19	16	16	13	13			
8/	84	80	9	8	8	6	5	5	4	4	4	4	3	3			
9/	87	80	14	14	14	14	14	14	11	10	2	2	2	2			
10/	157	80	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
11/	90	80	4	4	4	3	3	2	1	1	1	1	1	1			
12/	88	80	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1			
13/	100	80	13	13	13	13	13	13	13	13	11	11	10	10			
14/	139	80	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1			
15/	169	80	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
16/	24	80	8	8	8	7	7	7	7	7	7	6	4	4			
17/	132	80	5	4	4	3	3	3	3	3	1	1	1	1			
18/	17	80	7	7	7	6	6	4	3	3	3	2	2	2			
19/	21	80	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0			
20/	61	80	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0			
21/	4	80	2	2	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0			
22/	82	82	6	6	6	6	6	6	4	4	4	4	3	3			
23/	89	82	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
24/	100	82	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2			
25/	21	82	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
26/	84	84	6	6	6	5	5	4	3	3	2	2	2	2			
27/	87	84	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1			
28/	89	84	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
29/	87	87	15	13	13	13	13	13	12	12	11	11	10	10			
30/	110	3	4	4	4	3	2	2	2	2	1	1	1	1			
31/	116	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
32/	114	3	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
33/	115	3	2	2	2	2	2	1	0	0	0	0	0	0			
34/	160	3	16	14	14	13	11	11	7	6	6	6	5	5			
35/	114	4	6	6	6	5	5	3	3	2	2	2	2	2			
36/	14	14	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2			

Продолжение таблицы 5

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
37/	17	17		1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
38/	18	17		4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	2
39/	7	17		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
40/	15	15		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
41/	83	100		2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
42/	104	190		1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0
43/	38	80		2	2	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0
44/	40	80		4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	2	2
45/	43	80		4	4	4	4	4	3	2	2	2	2	2	2
46/	60	80		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
47/	63	80		2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
48/	64	80		3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2
49/	67	80	14	14	14	14	14	9	8	8	7	6	6	5	5
50/	75	80		8	6	6	5	4	4	4	2	2	2	2	2
51/	76	80		4	3	3	2	2	2	1	1	1	1	1	1
52/	99	80		4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2
53/	151	80		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
54/	4	82		4	4	4	4	4	4	4	3	2	2	2	1
55/	26	82		8	8	8	8	7	5	3	2	2	2	2	2
56/	68	82		6	6	6	3	3	2	2	2	2	2	2	2
57/	77	82		6	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3
58/	69	84		6	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2
59/	100	84		2	2	2	2	2	2	1	1	0	0	0	0
60/	17	84		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
61/	90	87		1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
62/	16	87		1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63/	90	90		4	4	4	3	3	3	0	0	0	0	0	0
64/	2	90		1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
65/	3	90		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
66/	4	90		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
67/	61	90		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
68/	100	3		3	3	3	3	2	2	2	2	1	1	1	1
69/	160	4		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
70/	40	14		1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
71/	41	14		2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
72/	112	17		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
73/	130	17		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
74/	149	17		2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
75/	160	17		6	4	4	4	4	3	2	2	2	1	1	1
76/	164	17		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
77/	165	17		4	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
78/	166	17		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
79/	169	17		2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
80/	172	17		4	3	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1
81/	83	17		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
82/	26	17		4	4	4	4	4	3	3	3	3	1	1	1
83/	24	17		2	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0
84/	84	50	18	13	13	7	7	6	6	6	6	6	5	5	5

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
85/	87	53	8	8	8	8	8	7	7	4	4	4	4	4
86/	24	6	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
87/	30	6	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
88/	24	24	8	8	8	7	7	4	4	3	3	3	3	3
89/	16	24	8	8	8	7	7	3	3	2	2	1	1	1
90/	26	16	10	10	10	10	10	10	10	9	9	5	5	5
91/	27	16	5	5	5	5	5	4	4	4	4	3	3	2
92/	114	114	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
93/	132	132	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3
94/	26	26	10	10	10	8	8	8	8	6	6	4	4	4
95/	30	30	23	23	23	23	23	23	23	22	22	21	21	20
96/	21	100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
97/	61	100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
98/	65	160	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
99/	62	62	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
100/	82	17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
101/	86	86	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
102/	86	87	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
103/	100	59	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
104/	90	190	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0
105/	243	80	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
106/	134	80	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
107/	100	132	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
108/	134	160	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
109/	18	1	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
110/	80	3	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
111/	201	83	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
112/	203	160	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
113/	62	80	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
114/	17	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
115/	45	80	10	10	10	10	9	8	8	7	7	5	5	5
116/	139	190	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
117/	160	190	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
118/	14	190	2	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0
119/	82	80	10	8	8	7	3	2	2	2	2	2	1	1
120/	83	80	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
121/	91	80	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
122/	94	80	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
123/	101	80	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
124/	102	80	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
125/	103	80	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
126/	104	80	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
127/	233	80	12	12	12	12	10	8	8	7	4	4	4	4
128/	235	80	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
129/	236	80	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
130/	244	80	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
131/	245	80	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
132/	90	82	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
133/	99	82	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
134/	90	83	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
135/	94	83	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
136/	99	84	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
137/	100	100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0
138/	160	114	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
139/	115	115	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1	1
140/	80	2	4	4	4	2	1	1	0	0	0	0	0	0
141/	83	4	4	4	4	4	2	2	1	1	0	0	0	0
142/	80	14	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
143/	160	16	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
144/	254	17	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
145/	255	17	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
146/	28	16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
147/	30	16	4	4	4	4	4	2	2	1	1	1	1	1
148/	6	17	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
149/	28	17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
150/	41	17	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1
151/	80	6	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
152/	82	38	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
153/	25	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3
154/	87	21	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
155/	87	199	6	6	6	6	6	3	3	3	3	2	2	2
156/	82	200	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
157/	82	258	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
158/	80	206	6	6	6	5	3	3	3	3	3	3	2	2
159/	82	209	4	4	4	3	3	2	2	2	2	1	1	1
160/	22	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2
161/	265	82	4	4	4	4	4	4	3	3	2	2	2	2
162/	157	157	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Литература

1. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 18, 149 (1981).
2. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган.соедин., 18, 445(1981).
3. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орган. соедин., 19, III(1982).
4. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 147 (1983).
5. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 253 (1983).
6. В.А. Пальм, Р.Я. Хиоб. Реакц. способн. орг. соедин., 20, 317 (1983).
7. Р.Я. Хиоб, В.А. Пальм. Реакц. способн. орган. соедин., 20, 397 (1983).
8. В.И. Веденеев, А.А. Кибкало. Константы скорости газо-фазных мономолекулярных реакций. М., "Наука", 1972.
9. В.А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., "Химия", 1970.
10. S.W. Benson, H.E. O'Neal. Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, NSRDS-NBS 21, 1970.
11. R. Hartig, J. Troe, H.G. Wagner, 13th Symp. (Int.) Combust., The Combust. Inst., 147 (1971); цит. по В.А. Алекперов, М.Б. Гринчак, Ч. Кесен, А.А. Овсянников, Л.С. Полак. - В сб.: "Плазмохимические процессы". М., 105 (1979).
12. A.M. Kaminski, J. Sobkowski, Roczn. Chem., 45, 649(1971).
13. C.T. Brooks, C.P.R. Cummins, S.J. Peacock, Trans. Faraday Soc., 67, 3265(1971).
14. D.C. Astholz, J. Durant, J. Troe, 18th Symp. (Int.) Combust., Waterloo, Aug. 17-22, 1980. Pittsburgh, PA, 885 (1981).
15. L. Brouwer, W. Müller-Markgraf, J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 1031 (1983).
16. N. Fujii, T. Asaba, J. Fac. Eng., Univ. Tokyo, Ser. B, 34, 189 (1977).

17. А.П. Генич, А.А. Жирнов, Г.Б. Манелис. — Докл. АН СССР, 212, 897 (1973).
18. K. Holzrichter, H.G. Wagner, 18th Symp. (Int.) Combust., Waterloo, Aug. 17-22, 1980. Pittsburgh, PA, 769 (1981).
19. A. Burcat, G.B. Skinner, R.W. Crossley, K. Scheller, Int. J. Chem. Kinet., 5, 345 (1973).
20. G. Scacchi, R. Martin, M. Niclause, Bull. Soc. Chim. France, 731 (1971).
21. A.B. Trenwith, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 75, 614 (1979).
22. D.B. Olson, W.C. Gardiner, Jr., J. Phys. Chem., 83, 922 (1979).
23. D.L. Baulch, J. Duxbury, Combust. Flame, 37, 313 (1980).
24. R.W. Dexter, A.B. Trenwith, Proc. Chem. Soc., 394(1964).
25. C.-C. Chiang, G.B. Skinner, J. Phys. Chem., 85, 3126 (1981).
26. G.B. Skinner, D. Rogers, K.B. Patel, Int. J. Chem. Kinet., 13, 481 (1981).
27. K. Kanan, H. Purnell, A. Sepherad, Int. J. Chem. Kinet., 15, 845 (1983).
28. D.A. Leathard, J.H. Purnell, Proc. Roy. Soc., 305A, 517 (1968).
29. G.E. Herriott, R.E. Eckert, L.F. Albright, A.J.Ch.E.J., 18, 84 (1972).
30. W.-H. Kao, C.-T. Yeh, J. Phys. Chem., 81, 2304 (1977).
31. J.-Y. Jezequel, F. Baronnet, M. Niclause, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 75, 991 (1978).
32. H.G. Davis, K.D. Williamson, Adv. Chem. Ser. Thermal Hydrocarbon Chemistry, 183, 41 (1979).
33. C.-C. Chiang, G.B. Skinner, 18th Symp. (Int.) Combust., Waterloo, Aug. 17-22, 1980. Pittsburgh, PA, 915 (1981).
34. T. Koike, K. Morinaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 690 (1982).
35. M.Z. Al-Alami, J. H. Kiefer, J. Phys. Chem., 87, 499 (1983).
36. T. Koike, K. Morinaga, Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 2439 (1981).

37. R.S. Konar, R.M. Marshall, J.H. Purnell, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5, 1007 (1973).
38. D.M. Golden, Z.B. Alfassi, P.C. Beadle, *Int. J. Chem. Kinet.*, 6, 359 (1974).
39. G.L. Pratt, D.J. Rogers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans, Part 1*, 76, 1694 (1980).
40. J.N. Bradley, K.O. West, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 72, 8 (1976).
41. P.M. Marquaire, G.M. Côme, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2, 171 (1978).
42. A.C. Baldwin, K.E. Lewis, D.M. Golden, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 529 (1979).
43. R.R. Baldwin, Raymond W. Walker, Robert W. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 76, 825 (1980).
44. D. Bernfeld, G.B. Skinner, *J. Phys. Chem.*, 87, 3732(1983).
45. K.R. Bull, R.M. Marshall, J.H. Purnell, *Proc. Roy. Soc.*, 342A, 259 (1975).
46. H. Shibatani, H. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem.*, 1005 (1973).
47. A.B. Trenwith, S.P. Wrigley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 73, 817 (1977).
48. A.B. Trenwith, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5, 67 (1973).
49. A.B. Trenwith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 69, 1737 (1973).
50. K.D. King, *Int. J. Chem. Kinet.*, 10, 545 (1978).
51. A.B. Trenwith, S. Wrigley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 78, 2337 (1982).
52. A.B. Trenwith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 79, 2755 (1983).
53. W.D. Clark, S.J. Price, *Can. J. Chem.*, 48, 1059 (1970).
54. D.F. McMillen, P.L. Trevor, D.M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 7400 (1980).
55. B.D. Barton, S.E. Stein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 77, 1755 (1981).
56. D.A. Robaugh, S.E. Stein, *Int. J. Chem. Kinet.*, 13, 445 (1981).
57. C.T. Brooks, S.J. Peacock, B.G. Reuben, *J. Chem. Soc.*,

- Faraday Trans., Part 1, 78, 3187 (1982).
58. H.G. Davis, Int. J. Chem. Kinet., 15, 469 (1983).
 59. B.D. Barton, S.E. Stein, J. Phys. Chem., 84, 2141(1980).
 60. A.B. Trenwith, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 76, 266 (1980).
 61. A.B. Trenwith, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 78, 3131 (1982).
 62. T.T. Nguyen, K. King, Int. J. Chem. Kinet., 14, 613 (1982).
 63. I. Bardi, F. Marta, Acta Phys. et Chem., Szeged, 19, 227 (1973).
 64. C. Richard, R. Martin, J. Chem. Phys. Phys. Chim. Biol., 77, 353 (1980).
 65. M.B. Colket, III, D.W. Naegeli, I. Glassmann, Int. J. Chem. Kinet., 7, 223 (1975).
 66. J. Ernst, V. Epindler, H.G. Wagner, Ber. Bunsenges phys. Chem., 80, 645 (1976).
 67. K.D. King, R.D. Goddard, Int. J. Chem. Kinet., 7, 837 (1975).
 68. K.D. King, R.D. Goddard, J. Am. Chem. Soc., 97, 4504 (1975).
 69. K.D. King, R.D. Goddard, J. Phys. Chem., 80, 546 (1976).
 70. K.D. King, Int. J. Chem. Kinet., 9, 907 (1977).
 71. N. Yahagi, J. Jap. Petrol. Inst., 24, 1 (1981).
 72. P. Jeffers, S.H. Baker, Int. J. Chem. Kinet., 6, 763 (1974).
 73. D.G. Hughes, R.M. Marshall, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 71, 413 (1975).
 74. W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet., 10, 599 (1978).
 75. D.A. Robaugh, B.D. Barton, S.E. Stein, J. Phys. Chem., 85, 2378 (1981).
 76. W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet., 10, 41 (1978).
 77. W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet., 10, 1119 (1978).
 78. K.D. King, Int. J. Chem. Kinet., 11, 1071 (1979).
 79. W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet., 10, 687 (1978).
 80. W. Tsang, Int. J. Chem. Kinet., 5, 929 (1973).
 81. W. Tsang, J. Phys. Chem. 44, 4283 (1966).

82. J.E. Taylor, T.S. Milazzo, *Int. J. Chem. Kinet.*, 10, 1245 (1978).
83. G.Atri, R.R. Baldwin, G.A. Evans, R.W. Walker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part 1*; 74, 366 (1978).
84. J.A. Walker, W. Tsang, *Int. J. Chem. Kinet.*, 11, 867 (1979).
85. R.R. Baldwin, M.W.M. Hisham, A. Keen, R.W. Walker, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 78, 1165 (1982).
86. M. Rossi, K.D. King, D.M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1223 (1979).
87. K.D. King, T.T. Nguyen, *J. Phys. Chem.*, 83, 1940 (1979).
88. Y. Sato, T. Yamakawa, R. Onishi, H. Kameyama, A. Amano, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 21, 110 (1978).
89. A.J. Colussi, S.W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 307 (1977).
90. G.E. Millward, E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, 76, 292 (1972).
91. G.E. Millward, R. Hartig, E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, 75, 3195 (1971).
92. E. Tschuikow-Roux, G.E. Millward, W.J. Quiring, *J. Phys. Chem.*, 75, 3493 (1971).
93. M.T.H. Liu, L.F. Loucks, R.C. Michaelson, *Can. J. Chem.*, 51, 2292 (1973).
94. M.T.H. Liu, L.F. Loucks, D.G. Hooper, *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 589 (1977).
95. I. Szilagyí, T. Bérces, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2, 199 (1970).
96. M.L. White, R.R. Kuntz, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5, 187 (1973).
97. H. Knoll, K. Scherzer, G. Geiseler, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5, 271 (1973).
98. K. Scherzer, D. Plarre, *Z. phys. Chem. (DDR)*, 256, 660 (1975).
99. O. Kondo, K. Saito, I. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53, 2133 (1980).

100. F. Zabel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 78, 232 (1974).
101. B.A. Kiss, T. Deutsch, O. Kaposi, L. Lelik, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 93, 221 (1977).
102. F. Zabel, S.W. Benson, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kinet., 10, 295 (1978).
103. N. Fujii, T. Asaba, J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 599 (1977).
104. R.J. Komisar, M.J. Krech, S.J.W. Price, Can. J. Chem., 56, 1589 (1978).
105. B.J. Gaynor, R.G. Gilbert, K.D. King, Chem. Phys. Lett., 58, 591 (1978).
106. K.D. King, D.M. Golden, G.N. Spokes, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinet., 3, 411 (1971).
107. В.Д. Залесский, А.М. Кокушкин, И.Л. Ячнев. — Ж. техн. физ., 47, 2193 (1977).
108. В.Д. Залесский, А.М. Кокушкин, И.Л. Ячнев. — Кин. и катализ, 21, № 2, Деп. ВИНТИ, № 191-80.
109. E. Meyer, M.A. Olschewski, J. Troe, H.G. Wagner, 12th Symp. (Int.) Combustion, The Combust. Inst., Pittsburgh, PA, 345 (1967); цит. по ¹¹⁰.
110. А.П. Генич, А.А. Жирнов, Г.Б. Манелис. — Ж. физ. химии, 48, 728 (1974).
111. D.M. Golden, R.K. Solly, N.A. Gac, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinet., 4, 433 (1972).
112. E.A. Dorko, N.R. Pchelkin, J.C. Wert, III, G.W. Mudler, J. Phys. Chem., 83, 297 (1979).
113. A.J. Colussi, S.W. Benson. Int. J. Chem. Kinet., 10, 1139 (1978).
114. K.Y. Choo, D.M. Golden, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinet., 7, 713 (1975).
115. A. Perche, M. Lucquin, J. Chem. Res. Symp., 306 (1979).
116. А.В. Белоцерковец, В.М. Богомолов, И.С. Заслонко, С.М. Когарко, Д.П. Петров. — Кинет. и катализ, 12, II (1971).
117. Ю.Я. Максимов, С.Б. Сорочкин, С.В. Титов. — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева, № 112, 26 (1980).
118. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин. — Изв. АН СССР, сер. хим., 783(1978).

- I19. В.М. Салахийев, Г.П. Шарнин. — Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 78 (1973).
- I20. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин. — Изв. АН СССР, сер. хим., 474 (1978).
- I21. В.Г. Матвеев, Г.М. Назин, В.В. Дубихин. — Кинет. и катализ, 17, 280 (1976).
- I22. R.M. Marshall, N.D. Page, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 74, 2121 (1978).
- I23. Т.А. Whatley, Ph.D. thesis, Univ. of Oregon, Eugene, OR, 1961; цит. по ^{I28}.
- I24. M.J. Perona, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kinet., 5, 55 (1973).
- I25. L. Szirovicza, F. Marta, Reac. Kinet. and Catal. Lett., 2, 383 (1975).
- I26. G. McKay, J.M.C. Turner, F. Zare, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 73, 803 (1977).
- I27. L. Szirovicza, Acta Phys. et Chem., Szeged, 25, 147 (1979).
- I28. G. Acs, A. Péter, P. Huhn, Int. J. Chem. Kinet., 12, 993 (1980).
- I29. L. Batt, R.T. Milne, R.D. McCulloch, Int. J. Chem. Kinet., 9, 567 (1977).
- I30. L. Batt, R.T. Milne, Int. J. Chem. Kinet., 9, 549 (1977).
- I31. G.D. Mendenhall, D.M. Golden, S.W. Benson, Int. J. Chem. Kinet., 7, 725 (1975).
- I32. L. Batt, R.T. Milne, Int. J. Chem. Kinet., 9, 141 (1977); — цит. по ^{I29}.
- I33. A.C. Baldwin, D.M. Golden, Chem. Phys. Lett., 60, 108 (1978).
- I34. L. Batt, R.D. McCulloch, Int. J. Chem. Kinet., 8, 911 (1976).
- I35. L. Batt, R.T. Milne, Int. J. Chem. Kinet., 8, 59 (1976).
- I36. H.B. Palmer, private communication; цит. по ^{I35}.
- I37. L. Batt, T.S.A. Islam, G.N. Rattray, Int. J. Chem. Kinet., 10, 931 (1978).
- I38. K. Glänzer, J. Troe, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 78, 71 (1974).

- I39. И.С. Заслонко, Т.И. Кочергина, Д.К. Мукосеев, Д.П.Петров, В.М. Смирнов, А.М. Тереза. - Хим. физ., 1060 (1983).
- I40. M.W. Malko, J. Troe, Int. J. Chem. Kinet., 14, 399(1982).
- I41. Ф.И. Дубовицкий, Б.Л. Корсунский. -- "Успехи химии", 50, 1828 (1981).
- I42. K.A. Sahetchian, A. Heiss, R. Rigny, R.I. Ben-Aim, Int. J. Chem. Kinet., 14, 1325 (1982).
- I43. L. Batt, R.D. McCulloch, Int. J. Chem. Kinet., 8, 491 (1976).
- I44. J.R. Barker, S.W. Benson, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kinet., 9, 31 (1977).
- I45. R.K. Brinton, D.H. Volman, J. Chem. Phys., 20, 25(1952); цит. по^{I48}.
- I46. D.G. Retzloff, B.M. Coull, J. Coull, J. Phys. Chem., 74, 2455 (1970); цит. по^{I48}.
- I47. D.E. Hoare, T.-M. Li, A.D. Walsh, Proceedings of the 12th Symp. Combust., 357 (1969); цит. по^{I48}.
- I48. C.K. Yip, H.O. Pritchard, Can. J. Chem., 49, 2290(1971).
- I49. M.J. Perona, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kinet., 5, 55 (1973).
- I50. D.K. Lewis, Can. J. Chem., 54, 581 (1976).
- I51. L.F. Loucks, M.T.H. Liu, D.G. Hooper, Can. J. Chem., 57, 2201 (1979).
- I52. Yu.N. Samsonov, A.K. Petrov, A.K. Baklanov, React. Kinet. Catal. Lett., 6, 385 (1977).
- I53. K. Spindler, H.G. Wagner, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 86, 2 (1982).
- I54. D. Aronowitz, D. Naegeli, Int. J. Chem. Kinet., 9, 471 (1977).
- I55. L. Batt, G. Alvarado-Salinas, I.A.B. Reid, C. Robinson, D.B. Smith, 19th Symp. (Int.) Combust., Haifa, Aug. 8-13 1982. Pittsburgh, Pa, 81 (1982).
- I56. I. Seres, P. Huhn, Magy. Kém. Folyóirat, 81, 120(1975).
- I57. J.-F. Foucaut, R. Martin, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 75, 132 (1978).
- I58. I. Seres, I. Labádi, P. Huhn, Magy. Kém. Folyóirat, 83, 151 (1977).

- I59. A.J. Colussi, F. Zabel, S.W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 161 (1977).
- I60. J. Czarnowski, H.J. Schumacher, *Z. phys. Chem. (Neue Folge)*, 73, 68 (1970).
- I61. R.C. Kennedy, J.B. Levy, *J. Phys. Chem.*, 76, 3480(1972).
- I62. M. Sugioaka, T. Yotsuyanagi, K. Aomura, *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.*, 191 (1970).
- I63. A.J. Colussi, S.W. Benson, *Int. J. Chem. Kinet.*, 9, 295 (1977).
- I64. G. Martin, N. Barroeta, *Int. J. Chem. Kinet.*, 12, 699 (1980).
- I65. A.N. Dunlop, S.J.W. Price, *Can. J. Chem.*, 48, 3205(1970).
- I66. A.A. Koski, S.J.W. Price, B.C. Trudell, *Can. J. Chem.*, 54, 482 (1976).
- I67. M.C. Paputa, S.J.W. Price, *Can. J. Chem.*, 57, 3178(1979).
- I68. J.E. Taylor, T.S. Milazzo, *J. Phys. Chem.*, 82, 847(1978).
- I69. A.C. Baldwin, I.M.T. Davidson, M.D. Reed, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1*, 74, 2171 (1978).
- I70. R.P. Clifford, B.G. Govenlock, C.A. Johnson, J. Stevenson, *J. Organometal. Chem.*, 34, 53 (1972).
- I71. J. Dzarnoski, M.A. Ring, H.E. O'Neal, *Int. J. Chem. Kinet.*, 14, 279 (1982).
- I72. В.А. Яблоков, А.В. Дозоров, И.А. Фещенко, А.Д. Зорин. — *Ж. общ. химии*, 53, 126 (1983).
- I73. G.P. Smith, R. Patrick, *Int. J. Chem. Kinet.*, 15, 187 (1983).
- I74. M. Daly, S.J.W. Price, *Can. J. Chem.*, 54, 1814 (1976).
- I75. J.B. Homer, I.R. Hurle, *Proc. Roy. Soc.*, 327A, 61(1972).
- I76. K.P. Schug, H.G. Wagner, *Z. phys. Chem. (BRD), Teil II*, 108, 173 (1977).
- I77. R.J. Kominar, M.J. Krech, *Can. J. Chem.*, 58, 1906(1980).
- I78. M.J. Krech, S.J.W. Price, W.F. Yared, *Int. J. Chem. Kinet.*, 6, 257 (1974).
- I79. K. Glänzer, M. Maier, *J. Troe, Chem. Phys. Lett.*, 61, 175 (1979).
- I80. В.Н. Гребенников, В.И. Ералко, Г.М. Назин, А.В. Султанов, С.А. Шевелев. — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 310 (1977).

- I81. H.S. Sandhu, J. Phys. Chem., 72, 1857 (1968).
- I82. G. Martin, A. Maccoll, J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part 2, 1887 (1977).
- I83. P. Huhn, G. Acs, A. Péter, I. Horvath, Magy. Kém. Folyóirat, 85, 446 (1979).
- I84. M. Rossi, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kinet., 11, 775 (1979).
- I85. A. Leiba, I. Oref, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 75, 2694 (1979).
- I86. D. Barton, M. Hodgett, P. Skirving, M. Whelton, K. Winter, C. Vardy, Can. J. Chem., 61, 1712 (1983).
- I87. G. Martin, S. Costi, Reac. Kinet. and Catal. Lett., 17, 175 (1981).
- I88. R. Gibbs, R.N. Haszeldine, R.F. Simmons, J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part 2, 773 (1972).
- I89. Ю.М. Буров, Г.Б. Манелис, Г.М. Назин. — В сб.: УП Всесоюзн. совещ. по кин. и механизму реакции в твердом теле. Черногловка, 43 (1978); цит. по¹⁴¹.
- I90. R. Yreton, A.S. Gordon, D.C. Tardy, Int. J. Chem. Kinet., 9, 7 (1977).
- I91. M. Rossi, D.M. Golden, Int. J. Chem. Kinet., 11, 715 (1979).
- I92. S.J.W. Price, Can. J. Chem., 48, 3209 (1970).
- I93. S.J.W. Price, J. P. Richard, Can. J. Chem., 50, 966 (1972).
- I94. М.Х. Карапетьянц, М.А. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, "Химия", М., 1968.
- I95. Д. Стадл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. "Мир", М., 1971.
- I96. D.A. Pittam, G. Pilcher, J. Chem. Soc., Faraday Trans., Part 1, 2224 (1972).
- I97. W.D. Good, J. Chem. Thermodyn., 2, 237 (1970).
- I98. Н.В. Лавров, В.В. Коробов, В.И. Филиппова. — Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. — Изд. АН СССР. М., 1960.

199. W.D. Good, J.L. Lacina, D.W. Scott, J.P. McCullough, J. Phys. Chem., 66, 1529 (1962).
200. P. Gray, A. Williams, Chem. Revs., 59, 239 (1959).
201. J.H.S. Green, Quart. Rev., 15, 125 (1961).
202. В.П. Колесов. -- Успехи химии, 47, 1145 (1978).
203. C.T. Mortimer, H.O. Pritchard, H.A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 48, 220 (1952).
204. H.A. Skinner. Advances Organometall. Chem., vol. 2, N.-Y. -L. Acad. Press, 1964, pp. 49-114.
205. K. Hartley, H.O. Pritchard, H.A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 47, 254 (1951).
206. H.E. O'Neal, M.A. King, Inorg. Chem., 5, 435 (1966).
207. JANAF Thermochemical Tables, Midland, 1965.
208. S. Tannenbaum, J. Am. Chem. Soc., 75, 1027 (1954).
209. S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, Chem. Revs., 69, 279 (1969).
210. Landolt-Börnstein Tabellen. 6. Aufl. 4. Teil. Kalorische Zustandsgrößen, Springer, Berlin, 1961.
211. W.D. Good, J. Chem. Thermodyn., 7, 49 (1975).
212. F.W. Evans, H.A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 55, 255 (1959).
213. P.B. Howard, I. Wadsø, Acta Chem. Scand., 24, 145 (1970).
214. H.K. Hall, J.H. Baldt, J. Am. Chem. Soc., 93, 140 (1971).
215. E.J. Prosen, W.H. Johnson, F.D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Std., 36, 455 (1946).
216. D.J. Coleman, G. Pilcher, Trans. Faraday Soc., 62, 821 (1966).
217. В.А. Медведев, Г.А. Бергман, Л.В. Гурвич и др. Термические константы веществ. 10 выпусков под ред. В.П. Глушко и др. М., ВИНТИ, 1965--1981.
218. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. -- Изд. третье под ред. В.П. Глушко и др., тт. I--4. М., "Наука", 1978--1982.
219. В.П. Колесов. -- Тр. химии и хим. технологии, вып. 2(31), 3 (1972).
220. K.A. Kobe, R.H. Harrison, Petrol Refiner, 36, 155 (1957).

221. G.S. Parks, K.E. Manchester, L.M. Vaughan, J. Chem. Phys., 22, 2089 (1954)
222. A.S. Rodgers, J. Phys. Chem., 71, 1996 (1967).
223. D.H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1350 (1956).
224. T. Holm, J. Organometal. Chem., 56, 87 (1976).
225. Г.Я. Кабо, Д.Н. Андреевский. — Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 8, 574 (1965).
226. C.A. Goy, A. Lord, H.O. Pritchard, J. Phys. Chem., 71, 1086 (1967).
227. T.M. Donovan, C.H. Shomate, W.R. McBride, J. Phys. Chem., 64, 281 (1960).
228. J.A. Kerr, R.C. Sekhar, A.F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., 3217 (1963).
229. L. Batt, R.T. Milne, Int. J. Chem. Kinet., 5, 1067(1973).
230. Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошниченко, Ю.К. Кнобель. — Термохимия нитросоединений. Ш., "Наука", 1970.
231. Н.Д. Лебедева, Ю.А. Катин, Г.Я. Ахмедова. — Ж. физ. химии, 45, 2013 (1971); № 2945-71 Деп. от 24 мая 1971.
232. Г.С. Паркс, Г. Хафман. Свободные энергии органических соединений. ОНТИ, 1936.
233. L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi, G. De Maria, J. Chem. Thermodyn., 5, 699 (1973).
234. L.G. Cole, E.C. Gilbert, J. Am. Chem. Soc., 73, 5423 (1951).
235. C. Lenchitz, R.W. Vilicky, G. Silvestro, L.P. Schlosberg, J. Chem. Thermodyn., 3, 689 (1971).
236. P.S. Engel, Chem. Revs., 80, 100 (1980).
237. P.S. Engel, J.L. Wood, J.A. Sweet, J.L. Margrave, J. Am. Chem. Soc., 96, 2381 (1974).
238. G.E. Coates, L.E. Sutton, J. Am. Chem. Soc., 1187 (1948).
239. L. Batt, K. Christie, R.T. Milne, A.J. Summers, Int. J. Chem. Soc., 6, 877 (1974).
240. J.D. Ray, A.A. Gershon, J. Phys. Chem., 66, 1750(1962).
241. Ю.Н. Матюшин, И.Б. Вьюнова, В.И. Пепекин, А.Я. Алпн. — Изв. АН СССР, сер. хим., 2443 (1971).
242. W. Fritzkow, K.A. Müller, Ber., 89, 2318 (1956).
243. S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc., 86, 3922 (1964).
244. M. Badoche, Bull. Soc. Chim. France, 8, 212 (1941).

245. H.K. Eigenman, D.M. Golden, S.W. Benson, J. Phys. Chem., 77, 1687 (1973).
246. K. Pihlaja, J. Heikkilä, Acta Chem. Scand., 22, 2731 (1968).
247. В.П. Колесов. Некоторые вопросы термодинамики фторорганических соединений. — В сб.: Современные проблемы физической химии, т. 6, стр. 124—164. МГУ, М., 1972.
248. W.N. Hubbard, W.D. Good, G. Waddington, J. Phys. Chem., 62, 614 (1958).
249. H. Mackle, R.G. Maugick, Trans. Faraday Soc., 58, 238 (1962).
250. H. Mackle, R.G. Maugick, Trans. Faraday Soc., 58, 230 (1962).
251. W.D. Good, J. Chem. Eng. Data, 17, 28 (1972).
252. Д.Х. Шаулов, В.Г. Генцель, Р.М. Айзатуллова, Г.С. Песоцкий. — Ж. физ. химии, 46, 2379 (1972).
253. Г.М. Колякова, И.Б. Рабинович, Е.Н. Зорина. — Докл. АН СССР, 209, 616 (1973).
254. Д.Х. Шаулов, А.К. Федоров, В.Г. Генцель. — Ж. физ. химии, 43, 1336 (1969).
255. J.V. Davies, A.E. Pope, H.A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 59, 2233 (1963).
256. А.А. Баладин, Е.И. Клубуковский, М.П. Козина, О.Д. Ульянова. — Изв. АН СССР, сер. хим., 12 (1958).
257. E.R. Lippincott, M.C. Tobin, J. Am. Chem. Soc., 75, 4141 (1953).
258. H.F. Finke, J.F. Messerly, S.S. Todd, J. Phys. Chem., 69, 2094 (1965).
259. S.B. Hartley, W.S. Holmes, J.K. Jaques, M.F. Mole, J.C. McCombre, Quart. Rev., 17, 204 (1963).
260. J.H. Kiefer, L.J. Mizerka, M.R. Patel, H.-C. Wei, J. Phys. Chem., 89, 2013 (1985).
261. M.A. Grela, A.J. Colussi, Int. J. Chem. Kinet., 17, 257 (1985).
262. M.A. Grela, A.J. Colussi, J. Phys. Chem., 88, 5995 (1984).
263. J.H. Kiefer, H.-C. Wei, Int. J. Chem. Kinet., 17, 225 (1985).

264. A. Peter, G. Acs, P. Huhn, *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 753 (1984).
265. W.D. Good, R.T. Moore, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 150(1970).
266. Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., "Наука", 1974.

Реакц. способн.
орг. соед. Т. 23,
вып. 2 (82), 1986.

УДК 541.124/127+547.821

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ТЕТРАКООРДИНАЦИОННОГО АТОМА
СЕРЫ. I. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ИОНОВ

Ю.С.Симаненко, Т.М.Прокопьева, В.А.Савёлова, А.Ф.Попов,
Г.С.Сакулин, И.А.Белюсова

Институт физико-органической химии и углекислоты АН УССР,
г.Донецк, 340114

Поступило 24 июня 1986 г.

Изучена реакционная способность аминов и F^{\ominus} , OH^{\ominus} , NO_2^{\ominus} , ClO^{\ominus} и BrO^{\ominus} -ионов по отношению к 4-нитрофенил-4'-толуолсульфонату в воде при 25°C и ионной силе $\mu = 1.0$ (KCl). Скорость аминоллиза в значительной степени зависит от основности аминов и описывается уравнением Бренстеда с $\beta = 0.79$. Неорганические ионы, за исключением гидроксил-иона, проявляют аномально высокую реакционную способность в исследуемой реакции. Впервые обнаружено существование \mathcal{L} -эффекта у гипобромит-иона. Доказана прямая нуклеофильная атака аминов на электронодефицитный атом серы с разрывом S-O связи эфира.

Поиск реагентов, эффективно взаимодействующих со стабильными в воде субстратами, и путей активации таких процессов продолжает оставаться актуальной проблемой, как с практической, так и теоретической точек зрения¹. В качестве субстрата такого рода определенный интерес представляет 4-нитрофенил-4'-толуолсульфонат (НФТС). Этот эфир устойчив к щелочному гидролизу вплоть до $pH \approx 12$, что позволяет в условиях pH -независимого эксперимента изучать реакционную способность достаточно высокоосновных соединений. Немаловажным в выборе данного субстрата в качестве модельного является и возможность использования надежного инструментального метода контроля за ходом реакции - УФ-спектрофотометрии.

В литературе имеются ограниченные сведения о реакционной способности нуклеофилов по отношению к НФТС². Нуклеофи-

льная реакционная способность оснований различных классов по отношению к другим серусодержащим субстратам (α -дисульфоны³, циклические эфиры⁴, сульфохлориды⁵ и др.⁶) также представлена довольно ограничено. Кроме того, реакции отдельных классов нуклеофилов изучены в различных экспериментальных условиях, что затрудняет общее рассмотрение проблемы нуклеофильности применительно к процессам замещения у сульфонильного электрофильного центра.

В настоящей работе исследована реакционная способность некоторых неорганических ионов, первичных, вторичных и третичных аминов по отношению к НФТС в воде при 25°C и ионной силе $\mu = 1.0$ (KCl). Амины, как известно, обладают сравнительно низкой реакционной способностью и обычно малоэффективны в расщеплении стабильных субстратов¹. Поэтому данная реакционная серия, по-существу, рассматривается нами как стандартная, и по отношению к ней в дальнейшем будет проводиться оценка эффективности действия различных классов нуклеофилов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакция 4-нитрофенил-4'-толуолсульфоната (НФТС) с неорганическими ионами. На рис. 1 и 2 представлены УФ-спектры НФТС, продуктов полного гидролиза, а также характер изменения УФ-спектров НФТС во времени при pH=13.00. УФ-спектр НФТС не зависит от кислотности среды (рис. 1), однако в щелочных растворах он заметно изменяется с течением времени

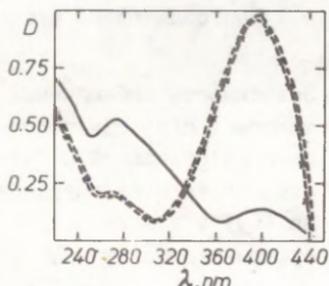


Рис. 1. УФ-спектры НФТС (сплошная линия, при pH=1.68, 6.86, 9.18) и продуктов полного гидролиза НФТС (—x—x—) при pH=13.00. Спектр модельной смеси (---) 4-толуолсульфокислоты и 4-нитрофенола (pH=13.00) совпадает со спектром продуктов полного гидролиза НФТС.

лочных растворах он заметно изменяется с течением времени

(рис.2): закономерно увеличивается поглощение при $\lambda=400$ нм, тогда как в кислых и нейтральных растворах спектр НФТС остается неизменным в течение ~ 10 суток. Поскольку поглощение

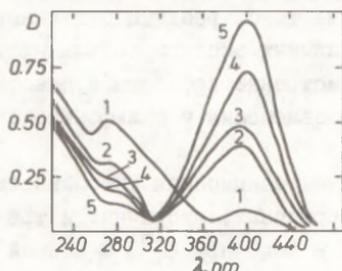


Рис.2. Изменение УФ-спектров НФТС во времени t при $\text{pH}=13.00$; t (мин): 0(1), 10(2), 20(3), 40(4), 60 (5).

при 400 нм отвечает поглощению 4-нитрофенолят-иона, то естественно считать, что отмеченный выше характер изменения УФ-спектров во времени связан с гидролитическим расщеплением НФТС, катализируемым ионом гидроксидла. По завершению гидролиза УФ-спектр продуктов реакции полностью совпадает со спектром модельной смеси, составленной из толуолсульфокислоты и 4-нитрофенола (рис.1) как предполагаемых продуктов гидролиза. Следовательно, щелочной гидролиз НФТС протекает количественно и необратимо.

Скорость щелочного гидролиза линейно возрастает с увеличением активности иона гидроксидла и не зависит от концентрации буферных добавок (рис.3). Обработка экспериментальных результатов в соответствии с уравнением (1) приводит к значению $k_{\text{OH}^-} = 0.0080 \pm 0.0004, \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ (основанной на актив-

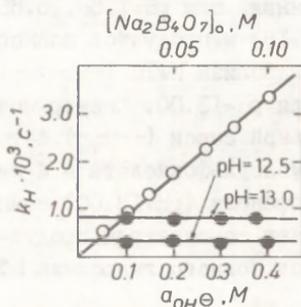


Рис.3. Зависимость наблюдаемых констант скорости щелочного гидролиза НФТС от активности иона гидроксидла (O) и концентрации буферных добавок (●, $\text{pH}=\text{const}$) в воде; 25°C , $\mu = 1.0$ (KCl).

ностях иона гидроксидла, а не его концентрациях), при этом

отрезок, отсекаемый по оси ординат статистически недостоверен.*) Последнее обстоятельство однозначно свидетельствует о том, что вклад спонтанного гидролиза в наблюдаемую константу скорости пренебрежимо мал.

$$k_H = k_{OH^-} a_{OH^-} = k_{OH^-} \frac{K_w}{a_{H^+}} \quad (1)$$

Следовательно, в данных условиях при гидролизе НФТС единственным реакционноспособным компонентом воды является только OH^- -ион.

Реакция НФТС в присутствии перекиси водорода была изучена в широком диапазоне pH и начальной концентрации $[HOON]_0$. Скорость реакции увеличивается как с ростом $[HOON]_0$, так и pH, стремясь к предельной независимой от кислотности среды величине k_H (рис. 4а). В условиях pH-независимого протекания

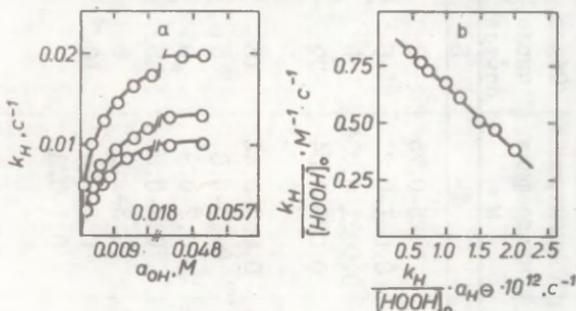


Рис. 4. Взаимодействие НФТС с гидропероксид-ионом в воде; 25°C, $\mu = 1.0$ (KCl).

- а) Зависимость наблюдаемых констант скорости k_H , s^{-1} от активности иона гидроксила ($1 - [HOON]_0 = 1.98 \cdot 10^{-2}$, М; $2 - [HOON]_0 = 1.48 \cdot 10^{-2}$, М; $3 - [HOON]_0 = 9.9 \cdot 10^{-3}$, М).
- б) Обработка кинетических результатов в соответствии с выражением (3) в координатах уравнения Иди ($[HOON]_0 = 1.98 \cdot 10^{-2}$, М).

*) Константа скорости щелочного гидролиза, основанная на концентрации OH^- -иона, была получена с использованием коэффициента активности $\gamma_{OH^-} = 0.67^7$ и приведена в табл. I.

Таблица 1

Условия проведения эксперимента, основности неорганических ионов и азотсодержащих нуклеофилов (pK_a) и их реакционная способность (k_2 , $M^{-1} \cdot c^{-1}$) по отношению к НФТС в воде; $25^\circ C$, $\mu = 1.0$ (KCl)

№ п/п	Нуклеофил	pH	Концентрация нуклеофила, M	Общее число опытов	pK_a ^{a)}	k_2 , $M^{-1} \cdot c^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
1.	Фторид-ион	8.04	0.25-0.75	3	3.18 ^{II}	$(3.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$
2.	Гипохлорит-ион	7.59-11.79	0.041-0.2	6	7.4 \pm 0.1 (К)	0.0091 \pm 0.0005
3.	Гипобромит-ион	8.99-12.29	0.0021-0.034	9	8.7 \pm 0.1 (К)	0.017 \pm 0.001
4.	Гидропероксид-ион	10.99-12.69	0.005-0.04	30	11.5 \pm 0.1 (К)	0.99 \pm 0.04
5.	Гидроксил-ион	12.74-13.58	0.055-0.42	16	15.7 ^I	0.0080 \pm 0.0003
6.	Пиперидин	11.43-11.49	0.15-0.8	6	11.42 \pm 0.05 (П)	0.0010 \pm 0.0007
7.	Диметиламин	10.77-11.40	0.2-0.8	6	10.77 ^{II}	$(3.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
8.	Диэтиламин	10.93-11.30	0.2-0.8	5	10.93 ^{II}	$(2.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$
9.	n-Бутиламин	10.45-11.30	0.3-1.0	6	10.7 ^{II}	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
10.	Этиламин	10.63-11.00	0.2-0.8	10	10.63 ^{II}	$(2.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
11.	N-Метилпиперидин	10.68-12.07	0.1-0.8	9	10.45 \pm 0.03 (П)	$2 \cdot 10^{-5}$
12.	Пиперазин	10.00-10.76	0.26-0.8	8	9.90 \pm 0.05 (П)	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ $1.4 \cdot 10^{-5}$ б)

I	2	3	4	5	6	7
I3.	Глицин	9.68-10.72	0.3-0.0	11	9.68 \pm 0.04 (П)	(2.7 \pm 0.2) \cdot 10 ⁻⁵
I4.	4-Аминопиридин	10.06-10.11	0.4-1.0	5	9.28 \pm 0.04 (П)	(3.8 \pm 0.1) \cdot 10 ⁻⁵
I5.	Морфолин	8.77-10.18	0.4-1.0	10	8.77 \pm 0.05 (П)	(2.8 \pm 0.2) \cdot 10 ⁻⁵
I6.	Гидразин	9.18-9.25	0.3-1.5	7	8.21 ^I	(7.6 \pm 0.7) \cdot 10 ⁻⁵ (3.8 \cdot 10 ⁻⁵) σ
I7.	Трис	9.25-9.37	0.4-0.8	4	8.1 ^{II}	(1.1 \pm 0.2) \cdot 10 ⁻⁶
I8.	N-Метилимидазол	8.40	0.6-1.0	3	7.33 ^I	(5.8 \pm 0.1) \cdot 10 ⁻⁷
I9.	Имидазол	8.39-8.46	0.6-1.0	3	7.24 \pm 0.2 (П)	(5.1 \pm 0.2) \cdot 10 ⁻⁷
I20.	Гидроксиламин	9.07-9.26	0.5-1.5	12	6.0	0.00013 \pm 0.00001

- Примечание.
- а) Константы ионизации определены соответственно кинетическим (К) и потенциометрическим (П) методами.
 - б) Исправлено на статистический фактор, равный 2.

реакции, скорость процесса определяется только начальной концентрацией перекиси водорода^{ж)}, и величина $k_{\text{HOO}^\ominus} = 1.00 \pm 0.05$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ была определена из предельных значений k_{H} :

$$k_{\text{H}} = k_{\text{HOO}^\ominus} [\text{HOO}^\ominus]_0 = k_{\text{HOO}^\ominus} [\text{HOOH}]_0 \quad (2)$$

В области же pH-зависимого расщепления скорость процесса определяется как кислотностью среды, так и концентрацией реагента (рис.4а), т.е. подчиняется выражению:

$$k_{\text{H}} = k_{\text{HOO}^\ominus} [\text{HOOH}]_0 = k_{\text{HOO}^\ominus} [\text{HOOH}]_0 \mathcal{L} = k_{\text{HOO}^\ominus} \frac{K_a}{K_a + a_{\text{H}^\oplus}} [\text{HOOH}]_0, \quad (3)$$

где $\mathcal{L} = K_a / (K_a + a_{\text{H}^\oplus})$ - доля HOO^\ominus -иона при данном значении pH. Обработка этого уравнения в координатах выражения Иди⁸ (рис.4б) позволяет рассчитать не только $k_{\text{HOO}^\ominus} = 0.99 \pm 0.04$, $\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, но и константу кислотной ионизации перекиси водорода $\text{p}K_a = 11.4 \pm 0.1$. Совпадение величин k_{HOO^\ominus} , измеренных при различных экспериментальных условиях, подтверждает предположение о том, что реакционноспособной формой перекиси водорода является HOO^\ominus -ион, а хорошее согласие найденного и литературного значения $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_a = 11.7^9$) - о корректности используемого подхода.

В отличие от щелочного гидролиза скорость реакции НФТС с HOO^\ominus -ионом зависит от природы буферных добавок. Если в фосфатном и карбонатном буферах скорость реакции остается практически неизменной, то в присутствии буры значения k_{H} заметно уменьшаются с ростом $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]_0$, и падение скорости тем больше, чем выше кислотность среды (рис.5). Такой харак-

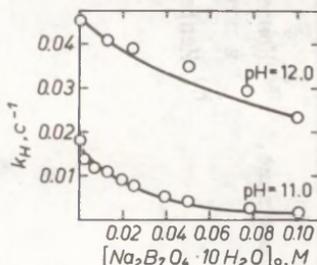


Рис.5. Зависимость величин k_{H} от концентрации буры для реакции НФТС с гидропероксид-ионом в воде; 25°C , $\mu = 1.0$ (КСИ).

^{ж)} Условия проведения эксперимента выбирались таким образом, что вклад щелочного гидролиза не превышал 5%.

тер влияния добавок буры мы связываем с равновесным образованием в реакционной системе перборат-аниона, который, как известно, реагирует с эфирами фосфорных и карбоновых кислот¹⁰. Зависимость величин k_H от концентрации $Na_2B_4O_7$ носит сложный характер (рис.5), и потому детальный кинетический анализ реакции не проводился. Тем не менее, очевидно, что перборат-анион по своей реакционной способности уступает таковой для гидропероксид-иона.

Реакция НФТС с фторидом натрия изучена в условиях, когда весь реагент находится в виде фторид-иона ($pH = 8.00$, $pK_a = 3.18^{11}$), что позволяет из зависимости " $k_H - [NaF]_0$ " определить его реакционную способность (см.табл.1).

При исследовании реакционной способности анионов хлорноватистой и бромноватистой кислот необходимо учитывать, что эти соединения выступают не только в качестве эффективных нуклеофилов, расщепляющих НФТС, но и проявляют ярко выраженные окислительные свойства. На рис.6 приведены анаморфозы, иллюстрирующие изменение поглощения выделяющегося 4-нитрофенолят-иона во времени при различных значениях pH. Восходя-

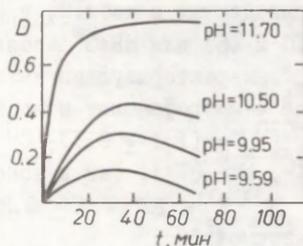


Рис.6.

Изменение оптической плотности ($\lambda=400$ нм) во времени при расщеплении НФТС гипохлорит-ионом в воде; $26^\circ C$, $\mu = 1.0$ (KCl) ($[HClO_2]_0 = 0.34$, M; $[HFTS]_0 = 4 \cdot 10^{-5}$, M).

щая ветвь кривых отражает накопление в системе 4-нитрофенолят-иона, связанное с расщеплением НФТС, тогда как нисходящая отвечает его окислению¹². Сдвиг максимумов анаморфоз, уменьшение времени их достижения и абсолютных значений D_{\max} с ростом кислотности среды указывает на каталитический характер процесса окисления 4-нитрофенолят-иона. Изучение окисления 4-нитрофенола (НФ) гипогалогенит-ионами в независимых экспериментах показывает, что процесс, в действительности, подвержен специфическому кислотному катализу (табл.2), а его скорость описывается выражением (4):

$$k_H = k_{\text{окисл}} \cdot [\text{H NaIO}] \cdot a_{\text{H}^{\oplus}} \quad (4)$$

где $[\text{H NaIO}]$ - равновесная концентрация гипогалогенводородной кислоты при данном значении pH.

Таблица 2

Взаимодействие 4-нитрофенола с гипогалогенводородными кислотами в воде; 25°C, $\mu = 1.0$ (KCl)

$[\text{HClO}]_0 = 0.01 \text{ M}$		$[\text{HBrO}]_0 = 0.016 \text{ M}$	
pH	$k_H, \text{ c}^{-1}$	pH	$k_H, \text{ c}^{-1}$
6.95	0.082	9.44	0.054
7.07	0.053	9.57	0.033
7.27	0.025	9.95	0.0096
7.48	0.015	10.02	0.0078
7.52	0.014	10.20	0.0066
7.86	0.0037	10.40	0.0024
8.08	0.0015	10.55	0.0016

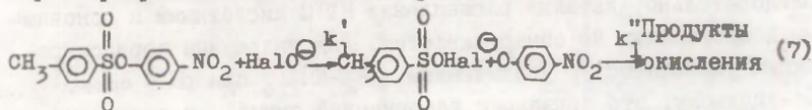
Обработка результатов измерений, приведенных в табл. 2, в соответствии с уравнением (5) для HClO и (6) для HBrO^ж) позволяет определить как величины $k_{\text{окисл}}$, характеризующие катализируемое ионом гидроксония окисление 4-нитрофенолят-иона гипогалогенводородными кислотами ($k_{\text{окисл}}^{\text{HClO}} = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$; $k_{\text{окисл}}^{\text{HBrO}} = (9.0 \pm 0.9) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$), так и константу кислотной ионизации для HClO ($K_a^{\text{HClO}} = 10^{-(7.4 \pm 0.2)}$, которая хорошо согласуется с литературной¹¹).

$$\frac{k_H}{[\text{HClO}]_0 a_{\text{H}^{\oplus}}} = k_{\text{окисл}}^{\text{HClO}} - \frac{1}{K_a} \cdot \frac{k_H}{[\text{HClO}]_0 a_{\text{H}^{\oplus}}^2} \quad (5)$$

ж) При обработке экспериментальных данных для HBrO, согласно (6), использовалась величина $K_a^{\text{HBrO}} = 10^{-8.7}$ ¹¹; соотношение (6) получено из (4) с учетом того факта, что $a_{\text{H}^{\oplus}} \ll K_a$.

$$\frac{k_H}{[\text{HBrO}]_0} = k_{\text{окисл.}} \cdot \frac{a^2 \text{H}^{\oplus}}{K_a} \quad (6)$$

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие НФТС с ClO^{\ominus} - и BrO^{\ominus} -ионами является стадийным процессом со сменой скорости определяющей стадии при варьировании кислотности среды (схема 7).



На первой стадии реакции в результате атаки гипогалогенит-иона на атом серы образуются ацилгипогалогенит и 4-нитрофенолят-ион; на второй – 4-нитрофенолят-ион (4-нитрофенол) окисляется гипогалогенводородными кислотами. Если для ClO^{\ominus} -иона при $\text{pH} < 8$ ($\text{pH} < 10.5$ для BrO^{\ominus} -иона) первая стадия скорость определяющая, то в щелочных растворах скорость определяющим становится окисление НФ, и потому в этих условиях удастся обычным образом (см. выше) определить нуклеофильную реакционную способность ClO^{\ominus} - и BrO^{\ominus} -ионов (соответствующие константы приведены в табл. I).

Найденные в независимых опытах величины $k_{\text{NaIO}^{\ominus}}$ и $k_{\text{окисл.}}$ дают возможность количественно оценить время достижения $D_{\text{макс}}$ ($t_{\text{макс}}$, с)¹³ в условиях протекания двух последовательных процессов:

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln k_1'/k_1''}{k_1' - k_1''} \quad (8)$$

где $k_1' = k_{\text{NaIO}^{\ominus}}[\text{NaIO}^{\ominus}]$, $k_1'' = k_{\text{окисл.}}[\text{HNaIO}] \cdot a_{\text{H}^{\oplus}}$. Совпадение экспериментально найденных значений $t_{\text{макс}}$ с рассчитанными свидетельствует о корректности схемы (7).

Реакция НФТС с аминами. Известно², что в водном этаноле аминолиз НФТС протекает по трем параллельным потокам (8): нуклеофильная атака амина (В) на атом серы (k_2 , $\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$); общесосновный (k_B , $\text{M}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и общекислотный ($k_{\text{ВН}^{\oplus}}$, $\text{M}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) катализ нуклеофильного замещения:

$$k_H = k_2 [B]_0 \alpha + k_B [B]_0^2 \alpha^2 + k_{BH^+} [B]_0^2 \alpha (1 - \alpha), \quad (9)$$

где α - доля амина, находящегося в виде основания.

В случае изученной нами реакции аминов с НФТС во всем интервале изменения pH скорость реакции линейно возрастает с ростом $[B]_0$:

$$k_H = k_2 [B]_0 \alpha \quad (10)$$

Следовательно, катализ расщепления НФТС кислотными и основными компонентами не обнаруживается. Для гидразина порядок реакции уменьшается с увеличением $[NH_2-NH_2]_0$ при $pH = const$. По-видимому, это связано с ассоциацией амина⁷, и потому величины k_2 были определены на линейном участке зависимости, представленной на рис.7.

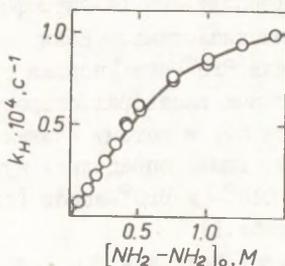
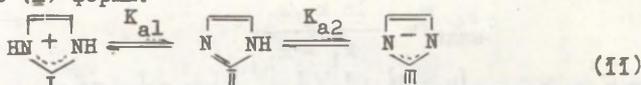


Рис.7.

Зависимость величин k_H от $[NH_2-NH_2]_0$ для реакции НФТС с гидразином в воде; $25^\circ C$, $\mu = 1.0$ (KCl), $pH = 9.20$.

В водных растворах азолов, незамещенных по NH-группе, содержится три типа частиц - катионные (I), нейтральный (II) и анионные (III) формы:



С НФТС могут реагировать как нейтральные, так и анионные формы азолов. При $pH = 8.4$ реакционная способность имидазола практически совпадает с таковой для N-метилимидазола (табл. I). Это означает, что вклад взаимодействия аниона азола с эфиром в наблюдаемую скорость реакции пренебрежимо мал по сравнению с вкладом потока, в котором реагирующей формой выступает нейтральная молекула имидазола. В общем случае это не является удивительным, поскольку доля анионной формы при $pH = 8.4$ очень мала ($\alpha_{III} \approx 10^{-6}$) и для того, чтобы вклад этого потока был значимым, реакционная способность анионной формы азола долж-

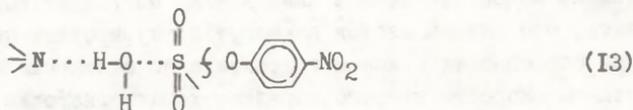
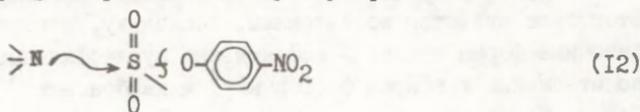
на превышать реакционную способность нейтральной молекулы ~ в 10^6 раз. Однако взаимодействие анионных форм имидазола, 4(5)-фенилимидазола и бензимидазола нам не удалось обнаружить вплоть до $pH=13.5$, хотя начальные концентрации буферов были таковыми, что обеспечивалось равенство концентраций анионов азота и иона гидроксидов. Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка падают с увеличением начальной концентрации буфера⁷, а отсекаемый по оси ординат отрезок $k_H = (2.0 \pm 0.3) \cdot 10^3, c^{-1}$ соответствует скорости щелочного гидролиза при $pH=13.4$, т.е. фактически азоты не только не катализируют расщепление НФТС, а наоборот ингибируют его. Этот факт является неожиданным, поскольку, известно, что анионные формы азотов – эффективные нуклеофильные реагенты по отношению к эфирам фосфорных¹⁴ и карбоновых¹⁵ кислот. Тем не менее, полученные нами данные позволяют констатировать, что анионы азотов не могут конкурировать по реакционной способности с ионом гидроксидов по отношению к НФТС; константы скорости второго порядка, характеризующие их реакционную способность, вряд ли превышают значение $k_2 \approx 10^{-3}, M^{-1} \cdot c^{-1}$, т.е. они реагируют с эфиром даже медленнее, чем изученные амины. В настоящее время мы затрудняемся объяснить столь неожиданное поведение анионов азотов в исследуемой реакции, и этот вопрос требует специального исследования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расщепление эфиров сульфокислот может включать атаку амина на ароматический атом углерода бензольного ядра или на электронодефицитный атом серы^{8,16}. Характер разрыва связи зависит от целого ряда факторов: природы уходящей группы, нуклеофильности реагента, структуры ацильной части молекулы эфира и т.п.^{8,16}. В случае НФТС авторы² на основании количественного выхода 4-нитрофенолят-иона полагают, что атака амина на ароматический атом углерода полностью отсутствует. Такой подход при доказательстве характера разрыва связи представляется нам недостаточно обоснованным, поскольку продукты замещения у ароматического атома углерода и 4-нитрофенолят-ион поглощают в одной области. Мы воспользова-

лись более универсальным методом (ср. с I7): по завершению реакции НФТС с азотсодержащими нуклеофилами и подкислении среды до $\text{pH} \approx 3$ поглощение при $\lambda = 400\text{nm}$ практически равняется нулю для всех изученных в работе аминов^{*}). Это дает основание утверждать, что, действительно, продуктом реакции является 4-нитрофенол и имеет место только разрыв связи S-O.

Механизм разрыва S-O связи может включать: а) нуклеофильную атаку амина на атом серы с образованием сульфоламида (I2) или б) общесосновное содействие со стороны амина гидролитическому расщеплению НФТС молекулами воды с выделением в качестве продукта реакции 4-толуолсульфокислоты (I3).



Эти два возможных механизма разрыва S-O связи, несмотря на различный стехиометрический состав их переходных состояний, кинетически неразличимы, и выбор между (I2) и (I3) может быть однозначно осуществлен только при условии выделения продуктов реакции. Количественное образование сульфоламидов в реакции НФТС с пиперидином и имидазолом - аминами, резко отличающимися по основности ($\approx 10^4$ раз), - свидетельствует в пользу прямой нуклеофильной атаки на атом серы. Однако, для третичных аминов - N-метилимидазола и 4-аминопиридина - выделение продуктов реакции невозможно, поскольку образующиеся сульфоламмониевые катионы неустойчивы и подвергаются дальнейшему гидролитическому расщеплению. Единственным путем доказательства механизма реакции в этом случае является анализ закономерностей "структура-реакционная способность", а также изучение дейтериевого изотопного эффекта растворителя.

^{*}) Поглощение отсутствовало и в случае анионных форм азолов, что исключает возможность атаки ими ароматического атома углерода.

В табл. I суммированы величины k_2 и pK_a для всех изученных в настоящей работе реагентов, а на рис. 8 приведена брэнстедовская зависимость для аминов. Прямая проведена через

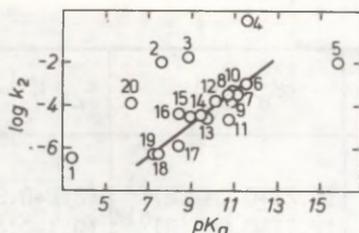


Рис. 8. Брэнстедовская зависимость для реакции аминов и неорганических ионов с НФТС в воде; 25°C, $\mu=1.0$ (KCl). Номера точек те же, что и в табл. I.

все точки (исключая гидразин, гидроксилламин и N-метилпиперидин) и описывается уравнением:

$$\lg k_2 = (-11.9 \pm 0.7) + (0.79 \pm 0.07)pK_a, \quad (I4)$$

$$r = 0.97, \quad S_{\text{общ.}} = 0.31, \quad N = 11$$

Существование единой брэнстедовской зависимости для первичных, вторичных и третичных аминов указывает на идентичность механизма разрыва связи. С прямой нуклеофильной атакой на атом серы согласуется также высокое значение $\beta = 0.79$ и практическое отсутствие дейтериевого изотопного эффекта растворителя в случае 4-аминопиридина и пиперидина (табл. 3). Для ряда аминов $\lg k_2$ испытывают как положительные, так и отрицательные отклонения от общей брэнстедовской зависимости. Если для морфолина увеличение реакционной способности невелико ($\Delta = +0.47$), то существенные положительные отклонения для гидроксилламина ($\Delta = +3.3$) и гидразина ($\Delta = +1.04$) можно связать с \mathcal{L} -эффектом. Отрицательные отклонения для триоксиметиламинометана ($\Delta = -0.42$) и N-метилпиперидина ($\Delta = -1.0$) вероятнее всего вызваны большими стерическими препятствиями атаке на сульфонильный атома серы. Подобный разброс точек на графике "реакционная способность - pK_a " также в большей мере согласуется с механизмом нуклеофильного замещения, чем общесосновного катализа гидролиза, поскольку ха-

Таблица 3

Основность некоторых нуклеофилов (pK_a) и их реакционная способность ($k_2, M^{-1} \cdot c^{-1}$) по отношению к НФТС в D_2O ; $25^\circ C, \mu = 1.0$ (КСИ).

№№ п/п	Нуклеофил	$pK_a(D_2O)$	$k_2, M^{-1} \cdot c^{-1}$	$\frac{k_2(H_2O)^{a})}{k_2(D_2O)}$
1.	4-Аминопиридин	10.22 ± 0.04 (П) ^{б)}	$(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	1.23
2.	Пиперидин	12.11 ± 0.06 (П) ^{б)}	$(9.1 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	1.11
3.	OD^\ominus	$16.6^B)$	$(9.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	0.83

Примечания. а) Изменение реакционной способности при переходе от H_2O к D_2O . б) Величины $pK_a(D_2O)$ определены потенциометрическим методом. в) Определено из $K_a(D_2O) = \frac{[D^\oplus][OD^\ominus]}{[D_2O]} = 10^{-14.87}/50$.

рактерной особенностью процессов, протекающих с участием общесосновных катализаторов, как раз является меньшая чувствительность к рассмотренным выше структурным факторам.

Особую группу нуклеофилов составляют неорганические ионы. Интерпретация механизма щелочного гидролиза представляет определенную трудность в виду того обстоятельства, что продукты реакции не позволяют установить место атаки. Тем не менее наблюдаемую скорость щелочного гидролиза вряд ли можно объяснить замещением у ароматического атома углерода, так как в случае таких субстратов как п-нитрохлорбензол^{7,17}, п-нитрофенилметилфосфонат-моноанион¹⁸, п-нитрофенилфосфат-дианион^{7,17}, для которых, действительно, имеет место атака OH^\ominus -иона на ароматический атом углерода, скорости реакций чрезвычайно малы ($10^{-7}-10^{-9}, M^{-1} \cdot c^{-1}$), т.е. в случае НФТС вероятнее всего реализуется нуклеофильное замещение у тетракоординатного атома серы. С подобным выводом согласуется и тот факт, что OD^\ominus - и OH^\ominus -ионы реагируют с сопоставимыми скоростями (см. табл.1, №5 и табл.3, №3).

Значительное отрицательное отклонение $\lg k_2$ для гидроксил-иона от корреляционной зависимости для аминов нельзя объяснить различием в эффектах сольватации аминов и OH^- -иона, поскольку и при присоединении протона, и при образовании переходного состояния, в котором на атакующем нуклеофиле возникает большой положительный заряд, реагенты должны в значительной мере десольватироваться. Поэтому одной из причин отрицательного отклонения точки для гидроксил-иона является то, что увеличение основности OH^- -иона в ряду изучения нуклеофилов опережает рост его реакционной способности. Так как брэнстедовский наклон значителен ($\beta = 0.79$), это и будет приводить к отрицательному отклонению на зависимости "реакционная способность - основность", т.е. здесь корректнее говорить об аномально высокой основности гидроксил-иона, а не его более низкой реакционной способности. Подобные отклонения для OH^- -иона в случае высоких значений β отмечались не только для реакций с аминами, но и для алкокси-ионов^{19,20}.

В отличие от гидроксил-иона F^- , HOO^- , ClO^- и BrO^- -ионы испытывают значительные положительные отклонения от корреляции "реакционная способность - основность" для аминов, проявляя супернуклеофильные свойства в реакции расщепления НТС. Так, гидропероксид-ион реагирует в 1000 раз быстрее, чем пиперидин, хотя их основности практически совпадают. Еще более значительные различия в скоростях для реакций ClO^- -иона и N-метилимидазола ($\sim 10^4$ раз, ср. величины pK_a в табл. I). Впервые аномально высокая реакционная способность обнаружена нами и для гипобромит-иона ($\Delta = +3.3$).

Как следует из данных рис. 8, существует определенная взаимосвязь между реакционной способностью и основностью неорганических ионов: с увеличением pK_a возрастает и скорость реакции. Вряд ли этот факт является неожиданным, скорее он отражает единую природу реакционного центра в этих соединениях: ClO^- , HOO^- и BrO^- -ионы содержат отрицательно заряженный атом кислорода, хотя к общей зависимости тяготеет и фторид-ион ($\Delta = +2.69$). В то же время совершенно ясно, что основность - не единственный фактор, определяющий реакционную способность HOO^- , ClO^- , BrO^- и F^- -ионов: так, на-

мая нуклеофильная атака на атом серы, и это положение подтверждается многочисленными примерами протекания реакций нуклеофильного замещения у ненасыщенных центров - атомов фосфора, углерода, серы^{3,21}. По крайней мере для HOO^{\ominus} -, ClO^{\ominus} - и BrO^{\ominus} -ионов ни в одном из случаев не было обнаружено кислотно-основного катализа расщепления эфиров, содержащих указанные электронодефицитные центры. Более того, HOO^{\ominus} - и ClO^{\ominus} -ионы обладают аномальной реакционной способностью и по отношению к субстратам с насыщенным атомом углерода, для которых общий кислотно-основной катализ является не характерным.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка веществ. Все азотсодержащие нуклеофилы, за исключением I-метилимидазола, I-метилпиперидина и 4(5)-фенилимидазола, являлись товарными препаратами и очищались по стандартным методикам. I-Метилимидазол и I-метилпиперидин были приготовлены алкилированием имидазола²⁴ и пиперидина²⁵ и очищались многократной перегонкой в токе азота. 4(5)-Фенилимидазол был получен конденсацией фенацилбромидом с формамидом²⁶.

Неорганические реактивы квалификации "осч" и "хч" применялись без дополнительной очистки. Хлорноватистая кислота, свободная от Cl_2 и Cl^{\ominus} -иона, была синтезирована в соответствии с²⁷ и для предотвращения разложения хранилась при температуре -10 - $(-15)^{\circ}\text{C}$. Гипобромит натрия получали согласно²⁷.

Тяжелая вода (D_2O) и растворы хлористого дейтерия в D_2O с основным содержанием изотопзамещенного вещества 99.8% применялись без очистки; дейтерооксиды натрия и калия были приготовлены, как рекомендовано в²⁸. 4-Аминопиридин перекристаллизовывали из D_2O 2-3 раза и высушивали в атмосфере азота. Замена водорода на дейтерий в пиперидине осуществлена, как предлагается в²⁹. Контроль за полнотой изотопного обмена осуществлялся ИК-спектроскопически в области частот валентных колебаний NH -группы.

4-Нитрофенол-4'-толуолсульфонат был синтезирован и очищен по методике⁶.

Выделение продуктов реакции. N-(4-Толуолсульфонил)пиперидин. К 1M раствору пиперидина в 10% спирте (pH=11.4) при

50°C и интенсивном перемешивании было прибавлено 0.01M HCl в 10% спирте. По завершению реакции избыток пиперидина и растворитель упаривали в ротационном испарителе до минимального объема. Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этанол-вода. Выход продукта количественный. Т. пл. 74-76°C, $\lambda_{\text{макс}} = 230.9$ нм.

N-(4-Толуолсульфонил)имидазол. Получение N-(4-толуол-сульфонил)имидазола проводили, как указано выше для сульфонилирования пиперидина. После подкисления реакционной смеси до $\text{pH} \approx 3$ и отгонки растворителя выделившееся масло экстрагировали эфиром, эфир отгоняли насухо, а продукты реакции обрабатывали 0.01M раствором соды и упаривали до минимального объема. Масло отделяли и после затвердевания перекристаллизовывали из смеси этанол-вода. Выход продукта количественный. Т. пл. 94-96°C, $\lambda_{\text{макс}} = 235.8$ нм

Полученные 4-толуолсульфониламиды имеют т.пл. и $\lambda_{\text{макс.}}$, совпадающие с таковыми в случае продуктов, синтезированных из 4-толуолсульфохлорида и соответствующего амина.

Методика кинетических измерений. Растворы нуклеофильных реагентов готовились на дистиллированной воде (с добавкой 5% по объему этанола) непосредственно перед каждой серией кинетических измерений; при этом начальные концентрации нуклеофилов были такими, что растворы реагентов одновременно являлись и буферными растворами. Ионная сила растворов фиксировалась введением 1M KCl. В случае растворов хлорноватистой кислоты, гипобромита и перекиси водорода первоначально определялись начальные концентрации HClO , HBrO и HOON (иодометрически³⁰ и перманганатометрически³⁰, соответственно), а затем фиксировалась ионная сила^{*1}. Во всех опытах требуемые значения pH буферных растворов устанавливались при помощи концентрированных растворов NaOH и HCl.

Контроль за ходом реакции осуществлялся спектрофотометрически по накоплению 4-нитрофенола при $\lambda = 400-430$ нм с использованием спектрофотометра "Specord UV VIS" при 25°C.

*)

Для поддержания постоянного значения pH в этих случаях применяли дигидрофосфат натрия и карбонат натрия.

Кислотность среды контролировалась до и после каждого кинетического опыта; если изменение рН после завершения опыта превышало 0.05 единиц рН, то подобные результаты во внимание не принимались. Во всех кинетических опытах начальная концентрация НФТС ($4 \cdot 10^{-5}$, М) была много меньше концентрации нуклеофильного реагента (0.005–1.0, М), и наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка определялись из изменения оптической плотности во времени по уравнению:

$$\ln \frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D_t} = k_H t \quad (I4)$$

где D_0 , D_t и D_{∞} - оптические плотности в моменты времени $t=0$, $t=t_1$ и по завершению реакции.

Окисление 4-нитрофенола гипогалогенит-ионами изучено с использованием спектрофотометрической методики. Скорость реакции прослеживалась по убыли 4-нитрофенолят-иона при $\lambda=400$ нм; наблюдаемые константы скорости рассчитывались из соотношения (I4).

Определение констант ионизации нуклеофильных реагентов.

Константы ионизации были определены при ионной силе, равной 1.0 (KCl), потенциометрическим или кинетическим методами^{II}. При определении констант ионизации в тяжелой воде в качестве титранта использовали 0.1M растворы DC1 (или KOH), а расчет величин $pK_a(D_2O)$ осуществляли согласно уравнению:

$$pK_a(D_2O) = pD + \lg \frac{[DA] + a_{OD}^{\ominus}}{[A^{\ominus}] - a_{OD}^{\ominus}} \quad (I5)$$

где $pD = -\lg a_{D^{\oplus}}$, a_{OD}^{\ominus} - активность иона дейтерооксида. Величины pD рассчитывали из экспериментально найденных значений "рН" и температуры по рекомендуемому в²⁸ уравнению:

$$pD = "pH" + (0.410 - 0.0002t^{\circ}), \quad (I6)$$

а a_{OD}^{\ominus} из выражения:

$$a_{OD}^{\ominus} = K_D / 10^{-pD}, \quad (I7)$$

где K_D - константа ионного произведения для D_2O .

Оценка точности измеренных величин pK_a и k_H производилась при помощи статистики малых выборок. Линейные уравнения обрабатывались методом наименьших квадратов.

Литература

1. В. Дженкс. Катализ в химии и энзимологии. "Мир", М., 1972.
2. P. Monjoint, G. Guillot, M. Laloi-Diard, Phosphorus and Sulfur, 2, 192 (1976).
3. J.L. Kice, Adv. Phys. Org. Chem., 17, 65 (1980).
4. T. Deacan, C.R. Farron, B.J. Sikkel, A. Williams, J. Am. Chem. Soc., 100, 2525 (1978).
5. O. Rogne, J. Chem. Soc., B, 1056 (1970).
6. P. Monjoint, M.-F. Ruasse, Tetrahedron Letters, 3183 (1984).
7. A.J. Kirby, W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 87, 3209 (1965).
8. Д. Гаммет. Основы физической органической химии. "Мир", М., 1972.
9. W.P. Jencks, J. Carriuolo, J. Am. Chem. Soc., 82, 1178 (1960).
10. C.A. Bunton, M.M. Mhala, Moffatt, G. Savilli, J. Org. Chem., 49, 426 (1984).
11. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. "Химия", М.-Л., 1964.
12. Т. Терни. Механизмы реакций окисления-восстановления. "Мир", М., 1968.
13. Р. Шмид, В.И. Сапунов. Неформальная кинетика. "Мир", М., 1985.
14. C.A. Bunton, G.S. Hong, L.S. Romsted, C. Guan, J. Am. Chem. Soc., 103, 5784 (1981).
15. Т. Брюс, С. Бенкович. Механизмы биоорганических реакций. "Мир", М., 1970.
16. Р.В. Визгерт, И.М. Оздоровская, С.Г. Шейко, Е.С. Митченко. Реакции нуклеофильного замещения в ряду активированных сульфокислот. — В кн.: Структура и реакционная способность органических соединений. Киев: Наукова думка, 1981, с. 104—140.
17. A.J. Kirby, W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 87 (14), 3217 (1965).
18. H.J. Brass, J.O. Edwards, M.J. Biallas, J. Am. Chem. Soc., 92 (15), 4675 (1976).

19. W.P. Jencks, M. Gichrist, J. Am. Chem. Soc., 84, 2910 (1962).
20. T.C. Bruice, T.H. Fife, J.J. Bruno, N.E. Braudon, Biochemistry, 1, 7 (1962).
21. Л.М. Литвиненко, Н.М. Олейник. Механизмы действия органических катализаторов. Основной и нуклеофильный катализ. "Наукова думка", Киев, 1984.
22. D.W.J. Cruickshank, J. Chem. Soc., (5486, (1970).
23. W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 80, 4585 (1958).
24. Очерки по химии азолов. Изд-во Ростовского ун-та. Ростов-на-Дону, 1965.
25. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. "Химия", М., 1968.
26. H. Brederick, J. Theilig, J. Chem. Ber., 86, 88 (1953).
27. Н.В. Карякин, И.И. Ангелов. Чистые химические вещества. "Химия", М., 1974.
28. A.K. Covington, R.A. Robinson, R.G. Bates, J. Phys. Chem., 70, 3820 (1966).
29. Н.М. Олейник, Л.М. Литвиненко, М.Н. Сорокин. ЖурХ, 9, 1683, (1983).
30. У.Д. Уильямс. Определение анионов. "Химия", М., 1982. П.П. Коростылев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. "Наука", М., 1964.

ПЕРВИЧНЫЙ КИНЕТИЧЕСКИЙ СОЛЕВОЙ ЭФФЕКТ
В МЕЖИОННЫХ РЕАКЦИЯХ

М.М. Карельсон

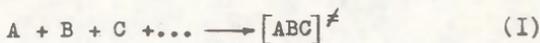
Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский государственный университет, 202400, г. Тарту, Эстон. ССР

Поступило 12 июня 1986 г.

В данной работе рассмотрен первичный солевой эффект в межionных реакциях, исходя из принципа Бренстеда-Бьеррума и структурной теории растворов электролитов. Получены соответствующие уравнения, описывающие этот эффект в случае разных типов межionных реакций, а также проведена их проверка на базе экспериментальных данных. Показана применимость предложенного подхода в случае чисто первичного солевого эффекта (в отсутствие ионной ассоциации или специфического влияния ионов на скорость реакции).

В предыдущем сообщении¹ был предложен теоретический подход к первичному солевому эффекту на кислотно-основные равновесия исходя из принципа Бренстеда-Бьеррума и структурной теории растворов сильных электролитов. В этой работе этот подход будет расширен на кинетические данные химических реакций.

Согласно Бренстеду² и Бьерруму³, наблюдаемая константа скорости к реакции



определяется как

$$k = k_0 \cdot \frac{f_A f_B f_C \dots}{f^{\nu}} \quad (2)$$

где k_0 обозначает константу скорости при стандартных условиях (бесконечно разбавленные растворы), а $f_A, f_B, f_C \dots$, и f^{ν} являются коэффициентами активности соответствующих реагентов и активированного комплекса $[ABC]^{\ddagger}$.

В структурной теории растворов⁴⁻⁶ коэффициент активности ионов в растворе дается следующим уравнением:

$$\ln f_i = - \frac{(ze)^2 \alpha}{4 \epsilon RT} + 2V_B c = - \frac{12464,2z^2}{\epsilon T} \sqrt[3]{c} + 2V_B c, \quad (3)$$

где ze обозначает заряд иона, α — характерный параметр, зависящий от типа электролита и его концентрации в растворе, ϵ — макроскопическая диэлектрическая проницаемость чистого растворителя, R — универсальная газовая постоянная, T — температура ($^{\circ}\text{K}$) и c — молярная концентрация электролита в растворе. Параметр V_B характеризует влияние растворенного вещества (ионов) на структуру растворителя⁴ и ν является числом ионов в молекуле электролита.

В сокращенной записи уравнение (3) имеет вид:

$$\ln f_i = a_t \sqrt[3]{c} + b_1 c, \quad (4)$$

или в шкале десятичных логарифмов:

$$\log f_i = \frac{a_t}{2.303} \sqrt[3]{c} + \frac{b_1}{2.303} c = a'_t \sqrt[3]{c} + b'_1 c, \quad (5)$$

где a_t и a'_t являются теоретическими постоянными, зависящими исключительно от типа зарядности данного иона, диэлектрической проницаемости растворителя и температуры, а b_1 и b'_1 — специфические параметры для каждого иона в данном растворителе.

Для электронейтральных соединений коэффициенту активности f_n в растворах электролитов характерна следующая концентрационная зависимость⁴:

$$\ln f_n = 2V_S c = b_n \cdot c \quad (6)$$

$$\log f_n = \frac{b_n}{2,303} c = b_n' \cdot c, \quad (7)$$

где V_S имеет такое же содержание, как и в уравнении (3), а b_n — характерная постоянная для комбинации данного соединения и данного электролита.

Исходя из вышеприведенных уравнений, можно вывести формулы для описания влияния добавок электролитов на константы скорости межионных реакций разного типа в растворах. Будут приведены также некоторые показательные примеры проверки соблюдения этих закономерностей на основе кинетических данных, опубликованных разными авторами.

I. Реакции между ионом и электронеитральным субстратом:



или



В этом случае $\ln k = \ln k_0 + \Delta b \cdot c$, (10)

где $\Delta b = b_{A^\pm} + b_B - b^\ddagger$ (11)

является специфическим параметром, зависящим от конкретной реакции и от состава добавленного электролита (индексы A^\pm и B обозначают соответствующие реагенты, а \ddagger — активированный комплекс). В литературе приведено большое число примеров⁸⁻¹⁷, где измеряемая константа скорости реакции такого типа подчиняется уравнению (10). Соответственно, отсутствует влияние межмолекулярного электростатического взаимодействия на наблюдаемую константу скорости k .

Зависимость параметра Δb от структуры реагентов и добавочного электролита в растворе требует особого обсуждения. Показано⁷, что специфические параметры V_S , которые определяют значение Δb , не являются просто аддитивными величинами, а включают также перекрестные члены между постоянными структурирования раствора разных растворенных частиц. Однако можно привести примеры, когда значение Δb для данной реакции в растворах разных электролитов линейно связано с параметрами V_S для растворов тех же чистых электролитов (см. рис. 1).

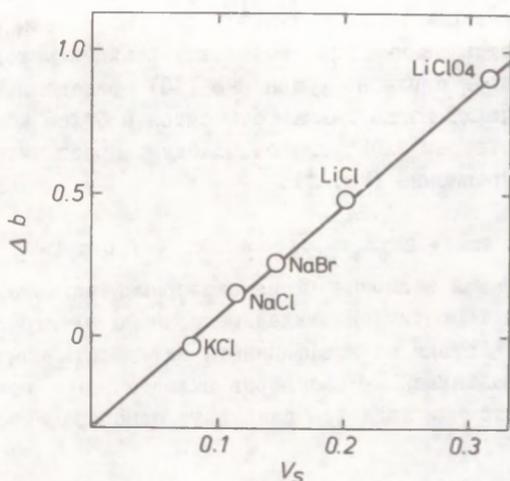
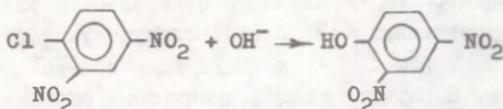
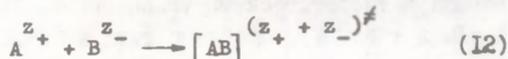


Рис. 1. Линейная зависимость между коэффициентами Δb для реакции I⁴



и специфическим объемом V_s для чистого добавочного электролита² в водных растворах.

2. Реакция между простыми разноименно заряженными ионами:



В этом случае логарифм наблюдаемой константы скорости выражается через следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln k_0 + a_t \left[z_+^2 + z_-^2 - (z_+ + z_-)^2 \right] \sqrt[3]{c} + \Delta b \cdot c = \\ &= \ln k_0 - 2z_+ z_- a_t \sqrt[3]{c} + \Delta b \cdot c, \end{aligned} \quad (13)$$

где z_+ и z_- являются ионными зарядами катионного и анионного реагентов, соответственно, а параметр Δb имеет содержание, приданное ему в уравнении (II). В литературе имеются многочисленные примеры исследования первичного солевого эффекта на реакции данного типа^{18—21}. Результаты статистической обработки данных для нескольких реакций методом наименьших квадратов согласно уравнению (I3) приведены в табл. I. В случаях, когда данные относятся к более концентрированным растворам электролитов, следует предпочитать линейаризованное уравнение (см. I):

$$Y = \ln k + 2a_t z_+ z_- \sqrt[3]{c} = \ln k_0 + \Delta b \cdot c, \quad (I4)$$

где в коррелируемой величине Y из экспериментального значения $\ln k$ вычтен теоретически вклад межионного электростатического взаимодействия на коэффициенты активности ионов.

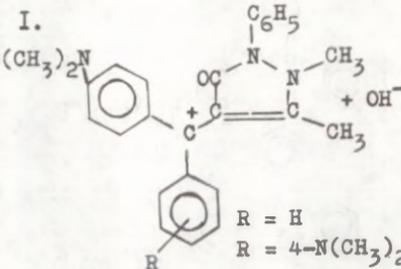
В случае разбавленных растворов вкладом $\Delta b \cdot c$ можно пренебречь и достаточным является следующее однопараметровое уравнение:

$$\ln k = \ln k_0 - 2a_t z_+ z_- \sqrt[3]{c} \quad (I5)$$

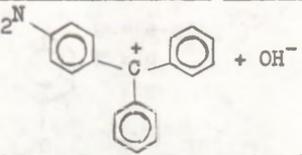
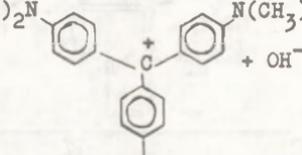
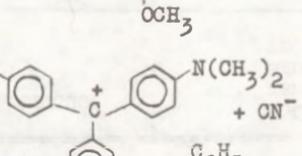
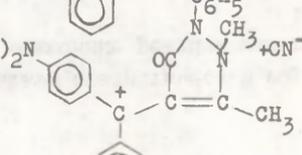
(см. табл. I и рис. 2 и 3). Во всех рассматриваемых случаях концентрация ионных реагентов в реакции (I2) была намного меньше концентрации добавочного нейтрального электролита. Поэтому в уравнениях (I3) и (I4) следует учитывать только член $\Delta b \cdot c_{\text{эл}}$, где $c_{\text{эл}}$ — концентрация только добавленного электролита. В случае, если концентрации реагентов и добавочного электролита сравнимы, в этих уравнениях необходимо прибавить члены $\Delta b \cdot c_A^+$ и $\Delta b \cdot c_B^-$ где c_A^+ и c_B^- — концентрации соответствующих ионных реагентов. Наблюдается общее хорошее согласие результатов обработки экспериментальных данных с теоретическими уравнениями (I3—I5) (см. реакции I—10 в табл. I). Особенно следует отметить близкие к теоретическим значениям экспериментальные наклоны зависимости $\lg k$ от кубического корня концентрации электролита в растворе (см. столбцы 5 и 7 в табл. I). Приводимая в данной работе обработка данных, несомненно, не претендует на всеобъемлющий анализ всех опубликованных в течение более чем 60 лет данных по первичному кинетическому солевому эффекту.

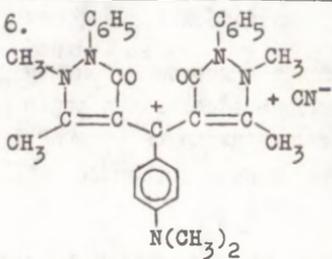
Таблица I

Результаты статистической обработки данных по первичному кинетическому солевому эффекту на межионные реакции методом наименьших квадратов согласно уравнениям структурной теории растворов электролитов

№ пп	Реакция	Добав- ленный элек- тролит	№ урavn. в тек- сте	a_t^a (теор)	$\ln k_o^b$	a_t^a	Δb	γ	ν	σ	Γ	s_o^d	Ссыл- ка
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
I.		R = H	KCl	I5	-1.3443	$0.728 +$ ± 0.017	$-1.373 +$ ± 0.036	-	0.9990	0.013	0.026	20	
		R = 4-N(CH ₃) ₂	KCl	I5	-1.3443	$-2.105 +$ ± 0.024	$-1.206 +$ ± 0.051	-	0.9982	0.012	0.043	20	

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -  + OH^-	KCl , NaNO_3	15	-1.3443	3.216^+ $\pm 0.015^-$	-1.537^+ $\pm 0.035^-$	-	0.9977	0.024	0.022	21	
3. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -  + OH^-	KCl , NaNO_3	15	-1.3542	0.567^+ $\pm 0.021^-$	-1.375^+ $\pm 0.050^-$	-	0.9967	0.027	0.036	18	
4. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -  + CN^-	KCl , NaNO_3	15	-0.5843	-0.315^* $\pm 0.002^-$	-0.629^+ $\pm 0.005^-$	-	0.9997	0.002	0.008	19	
5. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -  + CN^-	KCl , NaNO_3	15	-0.5843	-0.339^* $\pm 0.002^-$	-0.588^+ $\pm 0.005^-$	-	0.9998	0.001	0.008	19	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
6.		KCl, NaNO ₃	15	-0.5843	-1.151 ⁺ +0.002 ⁻ *	-0.576 ⁺ +0.004 ⁻	-	0.9998	0.001	0.008	19
237 7.	COBr(NH ₃) ₅ ²⁺ + OH ⁻	NaCl	15	-2.6886	4.837 ⁺ +0.028 ⁻	-2.543 ⁺ +0.014 ⁻	-	0.9708	0.044	0.055	22
		BaCl ₂	15	-3.0780	4.828 ⁺ +0.033 ⁻	-3.117 ⁺ +0.016 ⁻	-	0.9825	0.028	0.041	22
8.	2H ⁺ + Br ⁻ + BrO ₃ ⁻	NaCl	13 ^a	-2.6886	-0.619 ⁺ +0.020 ⁻	-2.508 ⁺ +0.056 ⁻	0.206 ⁺ +0.048 ⁻	0.9996	0.018	0.010	23
9.	2H ⁺ + Br ⁻ + BrO ₃ ⁻ + CH ₂ = CHCH ₂ OH ⁺	NaCl	13 ^a	-2.6886	-0.488 ⁺ +0.029 ⁻	-2.368 ⁺ +0.081 ⁻	0.958 ⁺ +0.068 ⁻	0.9983	0.026	0.020	24
10.	2H ⁺ + 2I ⁻ + IO ₃ ⁻	NaNO ₃	13 ^a	-2.6886	2.126 ⁺ +0.088 ⁻	-2.690 ⁺ +0.066 ⁻	2.514 ⁺ +4.766 ⁻	0.9989	0.011	0.046	25
		NaNO ₃	15	-2.6886	2.081 ⁺ +0.018 ⁻	-2.346 ⁺ +0.066 ⁻	-	0.9986	0.009	0.036	25
		KClO ₄	15	-2.6886	2.076 ⁺ +0.008 ⁻	-2.305 ⁺ +0.040 ⁻	-	0.9997	0.004	0.017	25
		KNO ₃	15	-2.6886	2.114 ⁺ +0.013 ⁻	-2.476 ⁺ +0.063 ⁻	-	0.9993	0.006	0.026	25

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		LaCl ₃	I5	-3.3874	2.258+ +0.040	-3.355+ +0.154	-0.9979	0.020	0.046		25
II.	CoBr(NH ₃) ₅ ²⁺ + Hg ²⁺	HNO ₃ , KNO ₃	I7	5.3772	3.851+ +0.057	5.584+ +0.290	-0.9766	0.086	0.051		22
I2.	I ⁻ + S ₂ O ₈ ²⁻	KCl	I7	1.1674	-0.157+* +0.008	1.289+ +0.042	-0.9896	0.010	0.032		26
		KCl, KI	I7	2.6886	-2.592+ +0.016	2.688+ +0.076	-0.9883	0.034	0.028		27
238 I3.	BrCH ₂ COO ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻	KCl	I7	2.6886	-1.450+ +0.016	2.171+ +0.083	-0.9963	0.013	0.038		28
		KCl, NaCl	I7	1.1674	-0.7822+ +0.009	1.107+ +0.027	-0.9953	0.017	0.024		29
I4.	C ₂ H ₅ OOCNNO ₂ ⁻ + OH ⁻	NaCl	I7	1.3443	-2.071+ +0.033	1.306+ +0.084	-0.9819	0.022	0.063		30

a_t['] обозначает наклон зависимости от кубического корня концентрации электролита и поэтому отличается на множитель z₊z₋ от величины a_t в уравнениях (I3--I5). Значения a_t['] (теор.) соответствуют теоретическим наклонам в данных условиях.

б Данные, помеченные звездочкой, соответствуют шкале десятичных логарифмов от константы скорости log k.

в коэффициент корреляции

г стандартное отклонение; д нормированное стандартное отклонение ($s_0 = \sqrt{\frac{s^2}{6^2}}$, где 6² обозначает дисперсию коррелируемой величины).

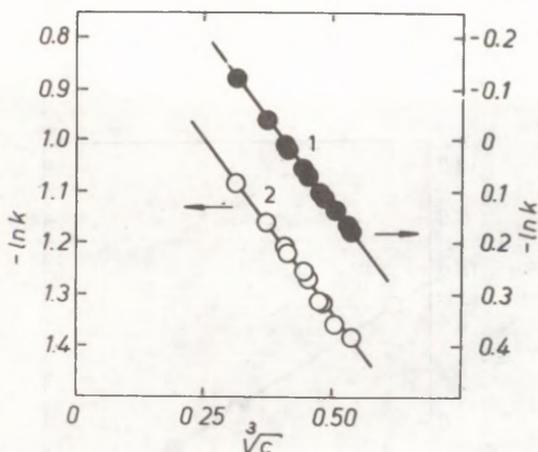
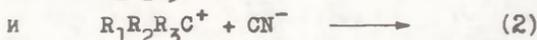


Рис. 2. Линейная зависимость между константами $\ln k$ для реакции 18, 21:



и кубическим корнем от концентрации электролита в растворе. Прямые проведены исходя из теоретических наклонов.

Однако рассмотренные здесь реакции преднамеренно выбраны из числа именно тех, которые наиболее часто использовались в качестве показательных примеров применимости теории Дебая-Гюккеля для описания солевых эффектов в межионных реакциях. Результаты, полученные в данной работе, подтверждают, что в разбавленных растворах структурная теория растворов электролитов приводит к сравнимому по точности описанию этих эффектов. Однако это достигается без введения каких-либо эмпирических параметров на участке концентрации, где

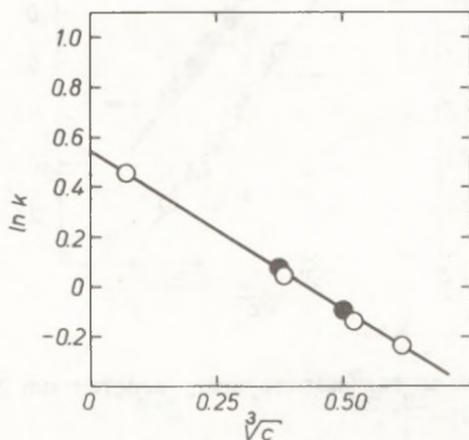


Рис. 3. Линейная зависимость между константами $\ln k$ для реакции¹⁹:



и кубическим корнем от концентрации электролита в растворе. Прямая соответствует теоретическому наклону.

(○ — добавка KCl, ● — добавка $NaNO_3$).

величиной $\Delta b \cdot c$ можно пренебречь. Чтобы достичь сравнимой точности описания, исходное уравнение теории Дебая-Гуккеля-Бренстеда (линейность от $a\sqrt{\mu}$) модифицируется путем введения знаменателя, в котором присутствует допол-

нительный эмпирический параметр b (линейность от $a\sqrt{\mu}(1+b\sqrt{\mu})^{\frac{1}{2}}$).

В более широких пределах изменения концентрации добавляемого электролита уравнение (15) более оправдано не только с теоретической точки зрения и числа эмпирических параметров, а также и с точки зрения степени согласия с экспериментальными данными.

Наконец, нам хочется еще раз подчеркнуть, что приведенный выше простой подход применим только в случае отсутствия посторонних межионных эффектов в растворе. Вторичные эффекты (ионная ассоциация или катализ ионами), которые зачастую имеют место в случае химических реакций в растворах, требуют использования более сложных уравнений, которые будут обсуждаться в наших дальнейших работах.

3. Реакция между одноименно заряженными ионами.

Реакции этого типа встречаются на практике намного реже, поскольку имеет место электростатическое отталкивание между одноименно заряженными реагентами. Поэтому следует осторожно относиться к данным, которые формально соответствуют этому типу реакций и необходимо уточнить конкретный механизм реакций. В этом отношении может оказаться полезным изучение солевого эффекта в таких реакциях. Надо отметить, что известны лишь несколько примеров, где первичный солевой эффект указывает на прямую реакцию между одноименно заряженными ионами. Согласно структурной теории растворов электролитов, наблюдаемая константа скорости такой реакции дается выражением:

$$\ln k = \ln k_0 - 2a_+z_+z_- \sqrt{c} + \Delta b \cdot c \quad (16)$$

или, в случае разбавленных растворов:

$$\ln k = \ln k_0 - 2a_+z_+z_- \sqrt{c} \quad , \quad (17)$$

* Часть авторов произвольно приравнивает параметр b к единице. Поскольку, согласно внутренней логике расширенной теории Дебая-Гюккеля, знаменатель вводится в целях учета собственных размеров ионов и параметр b выражается как $b = a(r_1 + r_2)$, где r_1 и r_2 — некие эффективные радиусы ионов реагента и фанового электролита, соответственно. Поэтому принятие $b = 1$ создает лишь иллюзию отсутствия дополнительного эмпирического параметра.

где обозначения соответствуют ранее приведенным (см. уравнения (13)—(15).

Результаты статистической обработки данных методом наименьших квадратов согласно уравнениям (16) и (17) для некоторых межмолекулярных реакций данного типа приведены в таблице I (реакции II—IV). Эти реакции опять являются типическими примерами соблюдения теории Дебая-Гюккеля-Бренстеда для межмолекулярных реакций. Результаты, приведенные в табл. I, однако, показывают, что структурная теория не хуже описывает влияние нейтральных электролитов на константы скорости реакций.

Общее согласие между структурной теорией растворов электролитов и экспериментальными данными по первичному кинетическому солевого эффекту наглядно представлено на рис. 4.

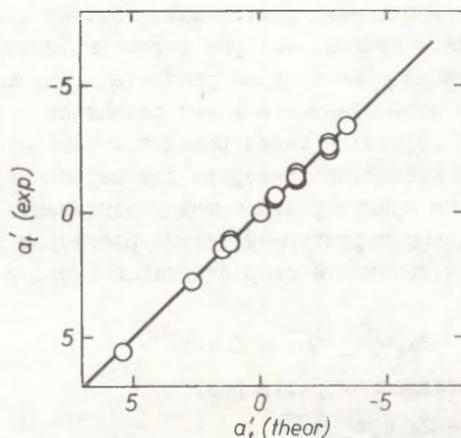


Рис. 4. Отношение между экспериментальными и теоретическими значениями наклонов зависимости $\ln k$ от кубического корня концентрации электролита в растворе.

На этом рисунке произведены значения экспериментальных на-

клонов зависимости $\ln k$ от кубического корня концентрации электролита в растворе, отложены относительно их теоретических величин, вычисленных по формуле (3). Видно, что точки тесно группируются около прямой, проведенной с наклоном I через начало координат. Этот график можно в некотором смысле считать альтернативным известной картине ЛаМера³¹ о применимости теории Дебая-Гюккеля-Бренстеда для описания первичного солевого эффекта, воспроизведенной во многих монографиях и учебниках.

В заключение нам хотелось бы подчеркнуть одну важную особенность межионных реакций. В вышеприведенном обсуждении первичного солевого эффекта по традиции молчаливо принималось, что распределение ионного заряда в активированном комплексе или реагентах соответствует сферической симметрии. Однако для многих межионных реакций можно уже заранее утверждать, что ионные заряды исходных веществ будут в активированном комплексе разделены на некоторое расстояние. Естественно, в таком случае имеется существенное отклонение от сферической симметрии электрического поля вокруг такого комплекса и для расчета коэффициента активности последнего неприменимо уравнение простой структурной теории растворов электролитов (3). Однако можно найти аналитические формулы для описания коэффициента активности таких мультитарядных ионов, исходя из той же теории растворов электролитов. Исходя из этого, можно вывести уравнения для описания первичного солевого эффекта с участием таких ионов в качестве реагентов или активированного комплекса.

Вывод этих уравнений и соответствующая обработка экспериментальных значений констант скорости и равновесия для подобных реакций согласно им будут нами приведены в отдельной публикации.

Литература

1. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., 22, 388 (1985).
2. J.N. Brønsted, Z. phys. Chem., 102, 69 (1922).
3. N. Bjerrum, Z. phys. Chem., 108, 82 (1924).
4. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., 21,

- 168 (1984).
5. М.М. Карельсон, Т. Сепп. Реакц. способн. орган. соедин., 21, 339 (1984).
 6. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., 22, 361 (1985).
 7. М.М. Карельсон, Реакц. способн. орган. соедин., 22, 373 (1985).
 8. Е.С. Рудаков, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 779 (1970).
 9. Дж. Гордон, Органическая химия растворов электролитов, "Мир": М., 1979.
 10. E.A. Guggenheim, L.A. Wiseman, Proc. Roy. Soc., 230A, 17 (1950).
 11. A.D. Pethybridge, J. Chem. Soc. (A), 1345 (1969).
 12. P. Hoffmann, Acta Phys. et Chem. Szeged, 1, 15 (1955).
 13. F.A. Long, F.B. Dunkle, W.F. McDevit, J. Phys. Chem., 55, 829 (1951).
 14. J. Brynestad, E.P. Smith, J. Chem. Phys., 47, 3190(1967).
 15. C.A. Bunton, F. Rivera, L. Sepulveda, J. Org. Chem., 43, 1166 (1978).
 16. W. Breehaaar, J.B.F.N. Engelberts, J. Org. Chem., 43, 3618 (1978).
 17. Е.С. Рудаков, Докл. АН СССР, 275, 666 (1984).
 18. В.В. Синев, Т.В. Проскурякова, А.В. Александр, О.Ф. Гинзбург, Ж. орг. химии, 14, 1676 (1978).
 19. В.В. Синёв, Т.А. Николова, О.Ф. Гинзбург, Ж. орг. химии, 18, 2355 (1982).
 20. В.В. Синёв, М.М. Лифшиц, Г.К. Семёнова, Реакц. способн. орган. соедин., 7, 191 (1970).
 21. М.П. Павлова, В.В. Синёв, Реакц. способн. орган. соедин., 15, 385 (1978).
 22. J.N. Brønsted, R. Livingston, J. Am. Chem. Soc., 49, 435 (1927).
 23. W.C. Bray, H.A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc., 57, 51 (1935).
 24. M. Sclar, L.C. Riesch, J. Am. Chem. Soc., 58, 667(1936).
 25. A. Indelli, J. Phys. Chem., 65, 240 (1961).
 26. G.V. King, M.B. Jacobs, J. Am. Chem. Soc., 53, 1704

- (1931).
27. O.M. Knudsen, C.V. King, J. Am. Chem. Soc., 60, 687 (1938).
 28. V.K. LaMer, J. Am. Chem. Soc., 51, 3341 (1929).
 29. V.K. LaMer, R.W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc., 54, 2351, (1932).
 30. J.N. Brønsted, A. Delbanco, Z. anorg. Chem., 144, 248 (1925).
 31. V.K. LaMer, Chem. Rev., 10, 179 (1932).

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника.
3. Математические символы, напр. \log , \max , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует приложить четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки пронумеровать.
5. Сборник издается на двух языках — русском и английском, поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
6. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
7. В английском варианте статьи:
 - а) в цифрах вместо запятой следует ставить точку (например, 10.5 вместо 10,5);

- б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;
- в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающей разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).
8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".
9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 года, название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. -- "Organic Reactivity".
10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.